

SÉRIE E

N° D'ORDRE : 36

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITÉ DE CLERMONT

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES

PAR

JEAN ROCHE
AGRÉGÉ DE L'UNIVERSITÉ

1^{re} THÈSE. - Recherches sur les propriétés thermiques
et électriques du sesquioxyde de chrome.

2^e THÈSE. - Propositions données par la Faculté.

Soutenues le 23 Novembre 1961 devant la commission d'examen.

M M. DUBOIS *Président.*

ROCARD
RAOULT
AVAN
} *Examineurs.*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546617_0015

SERIE E

N° D'ORDRE : 36

T H E S E S

Présentées

A LA FACULTE DES SCIENCES
DE L'UNIVERSITE DE CLERMONT-FERRAND

pour obtenir
LE GRADE DE DOCTEUR ES SCIENCES PHYSIQUES

par

Jean ROCHE

Agrégé de l'Université

1ère THESE : RECHERCHES SUR LES PROPRIETES THERMIQUES
ET ELECTRIQUES DU SESQUIOXYDE DE CHROME.

2ème THESE : PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE

M.M. DUBOIS Président

ROCARD
RAOULT Examineurs
AVAN



F A C U L T E D E S S C I E N C E S
D E
L'U N I V E R S I T E D E C L E R M O N T

DOYEN

M. REMY Paul

DOYENS HONORAIRES

M. DUBOIS Emmanuel

M. HOVASSE Raymond

M. DELANGE Hubert

ASSESSEUR

M. DUBOIS Emmanuel

PROFESSEURS

M. DUBOIS Emmanuel

M. HOVASSE Raymond

M. CHAZE Jean

M. RAMBAUD René

M. REMY Paul

M. BLANC Eugène

M. ROQUES Maurice

M. LAPADU-HARGUES Pierre

M. TRUFFAULT Robert

M. LUTZ Hubert

M. RAOULT Gaston

M. SAMUEL Pierre

M. CHAMPAGNAT Paul

M. DUPLESSIS-KERGOMARD Alain

M. KRASNER Marc

M. AVAN Louis

M. PARIAUD Jean-Charles

T	Physique
T	Zoologie Générale & Appliquée
T	Botanique Pure & Appliquée
T	Chimie
T	Chimie Industrielle
T	Mécanique Rationnelle
T	Géologie, Minéralogie
T TP	Minéralogie
T TP	Chimie
T TP	Zoologie
T	Physique
T	Calcul Différentiel & Intégral
T	Physiologie Végétale
T TP	Chimie P.C.B.
T	Algèbre Supérieure
T	Physique Expérimentale
T	Chimie Physique

MAITRES DE CONFERENCES

Mme HENNEQUIN Françoise

M. DE PUYTORAC Pierre

Mlle BERTHET Ginette

Mme AVAN Madeleine

M. COMBE René

M. LOISEAU Jean

M. DELOST Paul

M. PETERLONGO Jean-Marc

Mlle DONDON Marie-Louise

M. SAUREL Jean

M. VESSIERE Roger

M. LAFON Jean-Pierre

Mathématiques

Biologie

Physique

Physique

Physique

Botanique

Physiologie Animale

Géologie

Chimie Physique

Physique

Chimie

Mathématiques

SECRETAIRE PRINCIPAL

M. BRETAGNE Gaëtan

A LA MEMOIRE
DU PROFESSEUR Jean JAFFRAY

à Monsieur Emmanuel DUBOIS
Professeur à la Faculté des Sciences de Clermont
Doyen Honoraire

A LA MEMOIRE DE MON PERE

A MA FAMILLE

Ce travail a été effectué au Laboratoire de Physique de la Faculté des Sciences de CLERMONT-FERRAND, sous la direction du Professeur Jean JAFFRAY, Directeur du Laboratoire de Thermodynamique du C.N.R.S. . Nous gardons la plus grande reconnaissance pour les conseils et les encouragements qu'il nous a prodigués, la bienveillance qu'il nous a toujours témoignée.

Dès l'origine, Monsieur le Doyen DUBOIS a porté intérêt à nos recherches et a mis à notre disposition les installations du Laboratoire. Puis il s'est donné la lourde tâche de nous conseiller dans la mise au point définitive de ce travail. Nous tenons à lui apporter ici, avec l'assurance de notre fidèle attachement, le témoignage de notre respectueuse gratitude.

Que Monsieur le Professeur ROCARD, Professeur à la Faculté des Sciences de Paris, Directeur du Laboratoire de Physique de l'Ecole Normale Supérieure, Monsieur le Professeur RAOULT et Monsieur le Professeur AVAN, qui nous ont fait l'honneur de participer au Jury, veuillent bien trouver ici l'expression de notre vive reconnaissance.

INTRODUCTION

But du travail :

Le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 présente une anomalie de chaleur spécifique (1,2) au voisinage de 35°C . Vers la même température se produit une anomalie de dilatation (3). La susceptibilité magnétique de ce composé passe par un maximum à une température dont la détermination est assez imprécise (4,5,6), mais qui a toujours été trouvée supérieure à 35°C .

Nous avons d'abord cherché dans quelle mesure l'influence d'un champ magnétique extérieur pouvait provoquer une élévation de la température du maximum de la chaleur spécifique.

Nous avons ensuite recherché si la variation de la conductibilité avec la température présentait une anomalie, et si la température de cette anomalie était celle du maximum de chaleur spécifique, comme l'a montré JAFFRAY (7,8), dans divers cas.

Les difficultés rencontrées dans cette étude nous ont conduit à une recherche du mécanisme de la conduction électrique dans le sesquioxyde de chrome. Cette étude avait été abordée surtout par des chimistes en vue de l'utilisation de Cr_2O_3 comme catalyseur. Elle a par suite été faite principalement en fonction de l'état d'oxydation plus ou moins importante du chrome par chauffage au contact d'oxygène ou d'hydrogène. Les résultats obtenus diffèrent

suivant les auteurs : BEVAN, SHELTON, et ANDERSON (9), CHAPMAN, GRIFFITH et MARSH (10), VOLTZ et WELLER (11) ont trouvé que la conductibilité dépendait dans une large mesure de la pression d'oxygène; HAUFFE et BLOCK (12) ont conclu par contre que cette dépendance était très faible.

L'influence de la pression d'oxygène sur la conductivité de Cr_2O_3 est surtout sensible lorsqu'on a affaire à un produit très divisé et qui a été soumis avant l'étude de conductivité à plusieurs oxydations et réductions successives à température élevée (13). Elle est beaucoup plus faible sur un échantillon massif. Or, nous avons précisément cherché à étudier le mécanisme de la conduction électrique sur des échantillons de sesquioxyde de chrome aussi compacts que possible, et l'influence de la pression d'oxygène n'a été qu'un des aspects de notre travail.

Nous avons étendu ces mesures à un domaine de température allant de la température ambiante à 1350°C .

Des mesures à haute température (plus de 1000°C) ont été faites par FISCHER et LORENTZ (14,15,16). Elles ont porté principalement sur des échantillons de Cr_2O_3 auxquels les auteurs ajoutaient des composés à cations bivalents. Nous nous sommes au contraire attaché à travailler sur des composés aussi purs que possible.

Division du travail :

Après une vérification cristallographique de la nature des divers échantillons utilisés, nous avons étudié l'influence

d'un champ magnétique extérieur sur la température du maximum de chaleur spécifique.

Nous avons ensuite cherché à atteindre cette anomalie par voie électrique. L'étude de la conductivité à des températures voisines de la température ordinaire a été faite à l'air libre, puis sous vide.

L'étude du mécanisme de la conduction a nécessité, outre des mesures de conductivité dans tout le domaine de température étudié, une recherche du pouvoir thermoélectrique du composé pour déterminer le signe des porteurs de charge.

CHAPITRE I . NATURE ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE

DES ECHANTILLONS UTILISES

Le sesquioxyde de chrome Cr_2O_3 constitue le terme final de la calcination des autres composés oxygénés du chrome [17] . Pourtant, selon la méthode de préparation utilisée, on aboutit à des échantillons d'aspects très différents .

Nous avons utilisé au cours de ce travail 10 échantillons numérotés de 1 à 10, pour la commodité de l'exposé :

1 - Un sesquioxyde de chrome anhydre pur (Rhône-Poulenc), desséché à 900° , poudre verte, d'aspect amorphe, ne révélant aucune cristallisation à l'examen microscopique ;

2 - Un produit préparé par réduction du bichromate de potassium par le soufre, calcination à 1100° , lavage, puis séchage à 900° . C'est une poudre analogue à la précédente, d'aspect amorphe elle aussi, mais plus jaune ;

3 - Un échantillon préparé en chauffant à 1100° un mélange pulvérisé de bichromate de potassium et de chlorure de sodium purs, puis en lavant et séchant à 900° . Il se présente sous forme de paillettes brillantes vert foncé, d'aspect nettement cristallisé . Les cristaux sont très apparents au microscope ;

4 - Un produit obtenu par déshydratation de l'oxyde hydraté obtenu en desséchant vers 1100° l'hydrate violet que donne le sulfate chromique pur précipité par de la potasse pure . C'est une poudre verte, d'aspect amorphe, plus grise que l'échantillon 1 ;

5 - Un sesquioxyde de chrome préparé par décomposition thermique de bichromate d'ammonium pur, chauffage à 1100° , lavage et séchage à 900° . C'est une poudre d'apparence amorphe, de couleur

voisine de celle de l'échantillon 4, mais paraissant plus fine ;

6 - Un échantillon obtenu en électrolysant une solution de chromate de potassium pur avec une cathode de mercure. Le précipité, lavé et séché sous vide vers 500°C , est une poudre noire, d'aspect différent de Cr_2O_3 . Cette poudre est l'oxyde CrO_2 . Portée au rouge à l'air libre, elle devient incandescente et, par une réaction chimique, fournit une poudre verte, assez foncée et d'aspect amorphe. Cette poudre a été chauffée jusqu'à 1100°C .

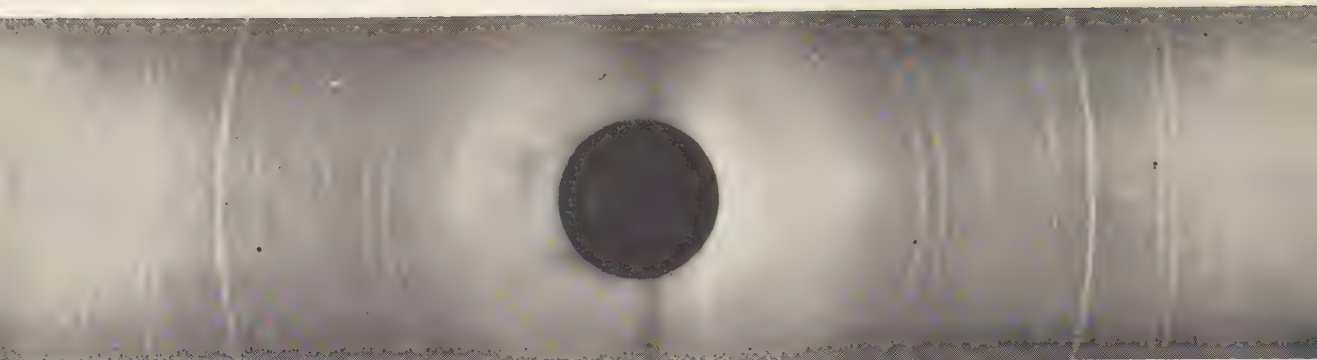
7 - Un sesquioxyde de chrome obtenu par déshydratation vers 1100° de l'oxyde hydraté technique violet Rhône-Poulenc. C'est une poudre vert jaunâtre, d'aspect analogue à celui de l'échantillon 2. Elle est probablement moins pure que les autres produits;

Enfin, nous avons utilisé 3 échantillons de sesquioxyde de chrome qui ont été fondus au four solaire de Mont-Louis grâce à l'obligeance de MM. F. TROMBE et M. FOEX :

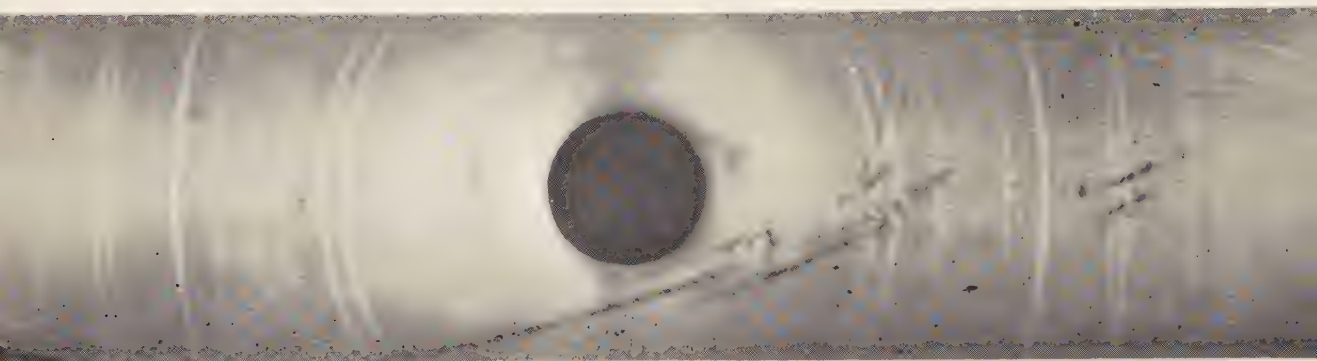
8 - Echantillon fondu dans l'air . Il se présente sous forme d'une scorie vert foncé assez fragile, dont la cassure est d'aspect cristallin. Après pulvérisation, c'est une poudre d'un vert très foncé, montrant de petits cristaux au microscope ;

9 - Echantillon fondu dans l'oxygène. C'est une scorie encore plus fragile que l'échantillon 8, vert plus clair, de cassure cristalline, et montrant aussi des cristaux au microscope après pulvérisation. Ce produit semble assez peu différent du précédent;

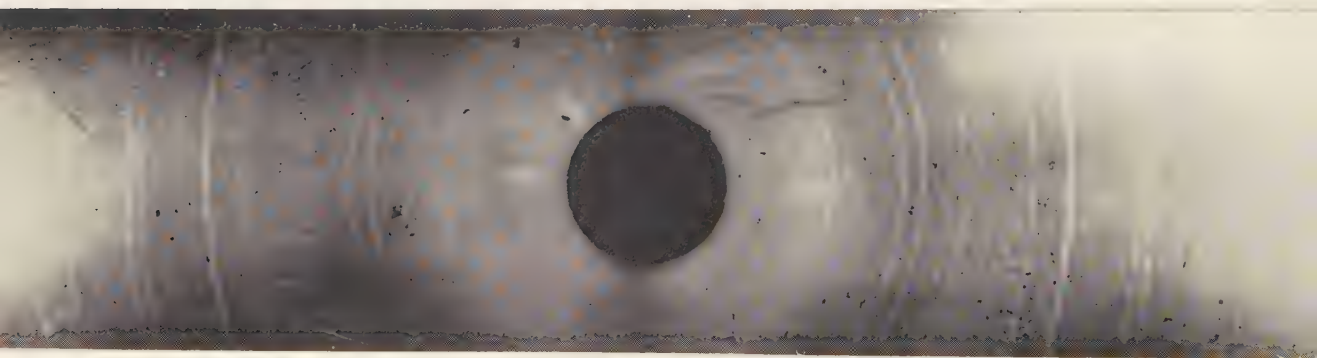
10 - Echantillon fondu dans l'hydrogène. Cette fois, la scorie obtenue est très dure, et si la cassure a un aspect cristallin, la poudre obtenue par broyage est très fine, sans cristallisation apparente au microscope, et tout à fait analogue à l'échantillon 1 pour la couleur et l'aspect général .



ECHANTILLON I



ECHANTILLON 4



ECHANTILLON 3

Fig. 1.1

I . 2 - ETUDE AUX RAYONS X

Nous avons cherché à vérifier la nature cristallographique des échantillons d'aspect amorphe en réalisant des diagrammes de rayons X de ces poudres .

I . 2 . A - METHODE PHOTOGRAPHIQUE .

Nous avons d'abord réalisé des spectres photographiques à l'aide d'un générateur de rayons X (C.G.R.) équipé d'une chambre de diffraction de Debye-Scherrer de 57,3 mm de diamètre, soit 180 mm de circonférence . Un degré de déviation du faisceau correspond donc à 0,5 mm lu sur le cliché . Un angle de Bragg de 1° correspond à une déviation de 2° . Cet angle de Bragg de 1° correspond donc à 1 mm du cliché .

Pour obtenir l'angle de Bragg θ en degrés correspondant à une raie de diffraction, il suffit donc de prendre la moitié de la distance en millimètres qui sépare deux raies symétriques par rapport au faisceau incident .

Tous les échantillons montrent des raies de diffraction très nettes, qui prouvent qu'ils sont tous à l'état cristallin . Un fond continu assez important laisse supposer que beaucoup de cristaux sont fragmentés . Ce fond continu est différent suivant les échantillons . Sur la figure I .1 on a tiré des agrandissements des clichés fournis par les échantillons 1 et 4 correspondant aux fonds continus le moins et le plus important .

Nous avons également réalisé le diagramme d'un échantillon évidemment cristallisé, l'échantillon 3 . Il présente les mêmes raies aux mêmes endroits que les échantillons d'aspect amorphe,



Fig. I. 2

mais le fond continu est moindre (Fig. I.1) .

I.2.B - DIFFRACTOMETRE .

Ces mesures ont été reprises avec une précision améliorée lorsque le laboratoire a acquis un diffractomètre à rayons X (C.G.R. type 20)

I.2.B. a - DESCRIPTION .

Cet appareil utilise le montage à focalisation de Bragg-Brentano (Fig.I.2)

Un monochromateur à cristal courbé focalise en F une raie issue de l'anticathode du tube générateur S . Un compteur de Geiger tourne le long d'un cercle gradué, à vitesse rigoureusement double de la vitesse de rotation de l'échantillon . Il enregistre l'intensité diffractée dans la direction faisant l'angle 2θ avec la direction du faisceau de rayons X incident sur l'échantillon . Le goniomètre donne directement l'angle de Bragg θ correspondant aux raies de diffraction .

Les enregistrements ont été faits à vitesse telle qu'on explore un angle de Bragg de 1° en 6 minutes . Il faut donc environ 9 heures pour réaliser l'exploration des 85° que permet d'atteindre l'appareil .

L'échantillon est préparé en collant le produit aggloméré par du collodion sur une plaque de verre qu'on fixe verticalement avec de la cire au centre de la plateforme du goniomètre .

Le zéro du goniomètre peut être réglé avec une précision sur l'angle de Bragg de mieux de $1/20$ de degré .

I.2.B.b - Mesures .

Le diagramme obtenu nous fournit les angles de Bragg correspondant aux raies de diffraction . Ils sont réunis dans le tableau I.A.

Ces angles nous permettent de déterminer les paramètres du cristal . DAVEY [18] , PASSERINI [19] , ZACHARIASEN [20], WRETBLAD [21] ont montré par méthode roentgenographique que ce cristal appartient au système hexagonal rhomboédrique . Nous avons conduit le calcul par la méthode de R. HESSE [22] , en indexant suivant le système de MILLER les plans réticulaires dans le système hexagonal .

La maille du réseau hexagonal est construite sur deux axes égaux $\vec{a}$ et $\vec{b}$ faisant un angle de 120° , et un axe $\vec{c}$, normal au plan

des deux premiers, axe de symétrie sena-
re (Fig.I.3) . L'angle θ est lié à la
distance interréticulaire d par la rela-
tion de Bragg :

$$\sin \theta = \frac{\lambda}{2d}$$

et d est donné, en fonction des indices de Miller $h k l$ et des paramètres a et c par la relation :

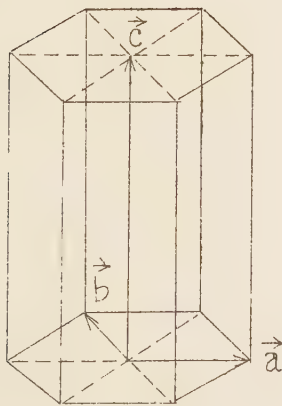


Fig. I.3

$$d_{hkl}^2 = \frac{1}{\frac{4(h^2+k^2+hk)}{3a^2} + \frac{1}{c^2}}$$

$$\text{D'où : } \sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{4} \left[\frac{4}{3a^2} (h^2+k^2+hk) + \frac{1}{c^2} \right]$$

TABLEAU I.A

θ°	$\sin^2\theta$ mes.	h	k	l	M	l^2	$\sin^2\theta$ calc.
12,25 +	0,0451	1	0	2	1	4	0,0452
16,80 +	0,0835	0	1	4	1	16	0,0837
18,15 +	0,0970	1	1	0	3	0	0,0970
19,90 +	0,1159	0	0	6	0	36	0,1156
20,80 +	0,1261	1	1	3	3	9	0,1259
25,15 +	0,1806	2	0	4	4	16	0,1807
27,45 +	0,2125	1	1	6	3	36	0,2125
29,25 +	0,2388	2	1	2	7	4	0,2391
31,80 +	0,2777	1	2	4	7	16	0,2777
32,60 +	0,2903	3	0	0	9	0	0,2908
36,50 +	0,3538	0	1	10	1	100	0,3533
38,55	0,3878	2	2	0	12	0	0,3879
39,60	0,4063	3	0	6	9	36	0,4065
42,20 +	0,4512	2	0	10	4	100	0,4503
45,20 +	0,5035	2	2	6	12	36	0,5035
47,70 +	0,5471	1	2	10	7	100	0,5473
54,60	0,6644	2	3	4	19	16	0,6656
55,30	0,6759	0	4	7	16	49	0,6746
59,40	0,7409	3	1	10	13	100	0,7413
63,00	0,7939	4	1	6	21	36	0,7945
66,20	0,8372	0	4	10	16	100	0,8383
67,60	0,8548	0	1	16	1	256	0,8541
		2	1	14	7	196	0,8555

$$\sin^2 \theta = \frac{\lambda^2}{3a^2} (h^2 + k^2 + hk) + \frac{\lambda^2}{4c^2} l^2$$

On posera : $\sin^2 \theta = AM + Cl^2$

avec : $A = \frac{\lambda^2}{3a^2}$; $C = \frac{\lambda^2}{4c^2}$; $M = h^2 + k^2 + hk$

h, k, l étant des nombres entiers, M ne pourra prendre que les valeurs : 0, 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13,

l^2 est le carré d'un nombre entier, soit : 0, 1, 4, 9, 16, ..

I.2.C - RESULTATS .

Toutes les expériences, aussi bien avec la méthode photographique qu'avec le diffractomètre, ont été faites avec la raie du cuivre $K\alpha_1$ de longueur d'onde $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$

Les résultats sont rassemblés dans le tableau I.A . Les raies de diffraction dont l'angle de Bragg peut être mesuré par la méthode photographique sont marquées du signe (+)

Nous avons déterminé les valeurs de $\sin^2 \theta$ correspondant aux angles θ mesurés . Nous avons, d'autre part, cherché à déterminer les nombres A et C qui, avec des valeurs possibles pour M et l^2 , donnent les valeurs les plus voisines possibles de ces $\sin^2 \theta$ mesurés .

En prenant :

$$A = 0,03233 \pm 0,00006$$

$$C = 0,00321 \pm 0,000015$$

et les valeurs de h, k et l indiquées dans le tableau I.A, nous avons pu vérifier que toutes les raies expérimentales correspondent à des angles dont on peut calculer $\sin^2 \theta$ à mieux de 0,3 %

près .

Nous avons remarqué que les raies $\theta = 19^{\circ},90$ et $\theta = 67^{\circ},60$ sont beaucoup plus intenses avec le seul échantillon 3, dont la cristallisation est évidente à l'oeil nu, et dont par conséquent les cristaux sont de plus grandes dimensions . Nous avons supposé que, lors du séchage du collodion qui sert de liant, ces gros cristaux pouvaient s'orienter de façon préférentielle, ce qui conduit à une modification des intensités relatives de certaines raies .

Des valeurs de A et C, nous avons déduit les paramètres a et c :

$$a = \frac{\lambda}{\sqrt{3A}} = 4,946 \pm 0,005 \text{ \AA}$$

$$c = \frac{\lambda}{2\sqrt{C}} = 13,59 \pm 0,03 \text{ \AA}$$

$$\frac{c}{a} = 2,748 \pm 0,009$$

Nous avons également calculé les paramètres de la maille rhomboédrique, d'arête l et d'angle α :

$$l = \frac{a}{3} \sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2} = 5,357 \text{ \AA}$$

$$\sin \frac{\alpha}{2} = \frac{3}{2} \cdot \frac{1}{\sqrt{3 + \left(\frac{c}{a}\right)^2}} = 0,4618 \text{ , soit } \frac{\alpha}{2} = 27^{\circ}30'$$

$$\alpha = 55^{\circ}0'$$

Ces nombres sont en bon accord avec les déterminations de :

$$\text{PASSERINI [19]} \quad a = 4,950 \pm 0,005 \text{ \AA} \quad ; \quad c = 13,62 \pm 0,01 \text{ \AA}$$

$$l = 5,38 \text{ \AA} \quad \alpha = 54^{\circ}50'$$

$$\text{WRETBLAD [21]} : a = 4,949 \text{ \AA} ; c = 13,57 \text{ \AA} ; \frac{c}{a} = 2,7412$$

$$b = 5,348 \text{ \AA} ; \alpha = 55^{\circ}11'$$

$$\text{DAVEY [18]} : \frac{c}{a} = 2,754$$

I.2.D - CONCLUSION .

Les divers échantillons utilisés sont donc identiques au point de vue cristallin, et la détermination des paramètres de la maille confirme parfaitement les déterminations anciennes de ces quantités .

CHAPITRE II : RECHERCHE D'UNE ANOMALIE DE CHALEUR SPECIFIQUE
PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE .

INFLUENCE POSSIBLE DU CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR

Plusieurs auteurs : ANDERSON [1] , VOLGER [2] , ont noté que le sesquioxyde de chrome présente une forte anomalie de chaleur spécifique entre 32° et 35°C . Les mesures de dilatation de JAFFRAY et VILOTEAU [3] indiquent une anomalie de dilatation vers les mêmes températures .

D'autre part, la susceptibilité magnétique de Cr_2O_3 passe par un maximum étalé à une certaine température, fixée à 40° par HONDA et SONE (4), à 50° par THEODORIDES (5), à 60° par FOEX et Melle GRAFF (6).

Nous avons cherché à voir s'il existe pour Cr_2O_3 un phénomène analogue à celui qui a été signalé à basse température pour les chlorures de fer par SHALYT (23) : l'augmentation du champ magnétique extérieur déplace la température du maximum de chaleur spécifique et modifie l'amplitude du saut de chaleur spécifique. Si un tel phénomène existait pour Cr_2O_3 , et s'il avait un sens convenable, il pourrait expliquer le décalage qui existe entre la température de l'anomalie de chaleur spécifique et de dilatation et les diverses températures trouvées pour le maximum de susceptibilité magnétique.

II. 1- METHODE EMPLOYEE .

Les mesures ont été faites par analyse thermique différentielle avec le bloc de laiton à un trou (24,25). Elles consistent à mesurer la différence de température $\Delta\theta$ entre le bloc de laiton et l'échantillon de sesquioxyde de chrome placé dans un trou de ce bloc. On suit en même temps la température de l'échantillon. Si la chaleur spécifique de l'échantillon passe par un maximum, la température du four variant régulièrement, l'écart des températures $\Delta\theta$ marquera un accident au moment du maximum de chaleur spécifique.

II. 2- APPAREIL.

Nous avons réalisé un appareil d'analyse thermique suffisamment petit pour se loger dans l'entrefer d'un électro-aimant (1 cm), et opérer ainsi en présence d'un champ extérieur variable de 0 à 0,7 Wb/m². Après plusieurs essais, nous avons retenu comme nous donnant les meilleurs résultats l'appareil représenté sur la figure II.1. Un bloc de laiton A de 10 cm de longueur et 1 cm de diamètre, réduit sur les 6 cm supérieurs à un diamètre de 8 mm, est percé d'un trou central de 6 mm de diamètre et 45 mm de profondeur. Ce trou contiendra le sesquioxyde de chrome; il est fermé par un bouchon de fibre B qui s'emboîte exactement et est percé de deux petits trous pour le passage des couples.

Ceux-ci sont des couples en alliage BTE-CTE fabriqués par les aciéries d'Imphy. Ils sont en fil fin (1/10 mm) isolé sous coton. Au voisinage des soudures, on a ajouté un isolement

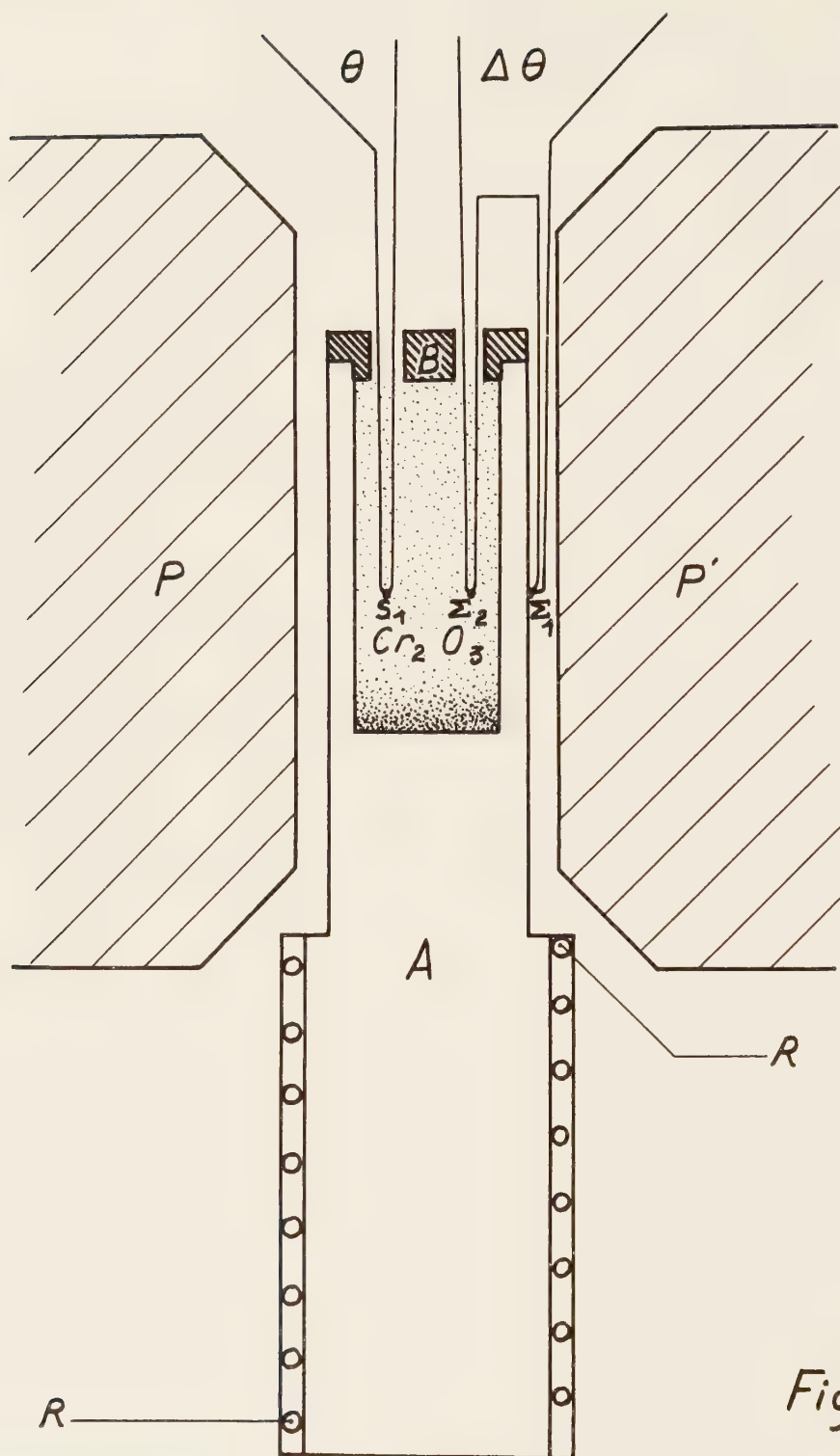


Fig. II. 1

électrique en les trempant dans la gomme laque. Leur f.e.m. est très sensiblement proportionnelle à la différence des températures des soudures entre 0° et 100° . Leur étalonnage a été vérifié individuellement.

Le premier de ces couples donne la température θ de l'échantillon. L'une des soudures S_1 est enfoncée de 2 cm à l'intérieur du sesquioxyde de chrome. L'autre S_2 est maintenue dans la glace fondante. La f.e.m. fournie par ce couple est mesurée par un potentiomètre pour couple A.O.I.P. Ref P.4.

Le deuxième couple donne l'écart de température $\Delta\theta$ entre le four et le sesquioxyde de chrome. La branche Σ_1 est soudée au four, sensiblement au niveau du milieu du trou (2 cm du sommet). L'autre branche Σ_2 est aussi enfoncée de 2 cm à l'intérieur du sesquioxyde de chrome. Ce couple est relié à un galvanomètre dont la déviation est proportionnelle à la f.e.m. du couple, donc à l'écart de température $\Delta\theta$.

La partie supérieure de A est recouverte à l'extérieur d'une couche de gomme laque pour l'isolement électrique de ce deuxième couple ($\Delta\theta$), et de plusieurs couches de papier pour son isolement thermique.

Le bloc A est chauffé par une résistance de constantan R enroulée sur la partie inférieure non évidée du bloc (longue de 4 cm). On peut régler le courant qui parcourt cette résistance R de façon à régler la vitesse de chauffage de l'appareil. L'isolement électrique entre le bloc A et la résistance R est une couche de toile d'amiante. Un fil d'amiante enroulé à spires jointives

sur R, recouvert d'une couche de carton d'amiante épais, isole thermiquement ce petit four.

La partie supérieure de l'appareil est introduite entre les pièces polaires P et P' d'un électro-aimant de diamètre 7 cm, et distantes de 1 cm. La partie évidée du bloc A (4 cm) se trouve ainsi au centre des pièces polaires, où le champ électro-magnétique $\vec{B}$ est sensiblement uniforme. On peut, en tout cas, admettre que ce champ est uniforme au centre de la cavité où se trouvent les soudures des couples.

On complète l'isolement thermique de l'appareil en garnissant entièrement de laine de verre tout l'espace entre les pièces polaires P et P'.

II. 3 - MESURES.

Les mesures ont été faites en prenant le temps comme variable auxiliaire. Nous avons tracé les courbes $\theta = f(t)$ et $\Delta \theta = g(t)$ entre 20° et 80°C. La comparaison de ces courbes permet de représenter $\Delta \theta$ en fonction de θ . Cette courbe doit présenter un point anguleux en cas de maximum de chaleur spécifique.

Nous avons, pour chaque échantillon, réalisé un grand nombre d'analyses, en modifiant les conditions de chauffage. L'allure de la courbe dépend en effet beaucoup de ces conditions, et le point anguleux n'est bien visible qu'à condition que le chauffage soit convenable. Les courbes $\Delta \theta = F(\theta)$ où cet accident est le mieux marqué sont obtenues, avec l'appareil décrit, pour une vitesse de chauffage de l'ordre de 1° par minute.

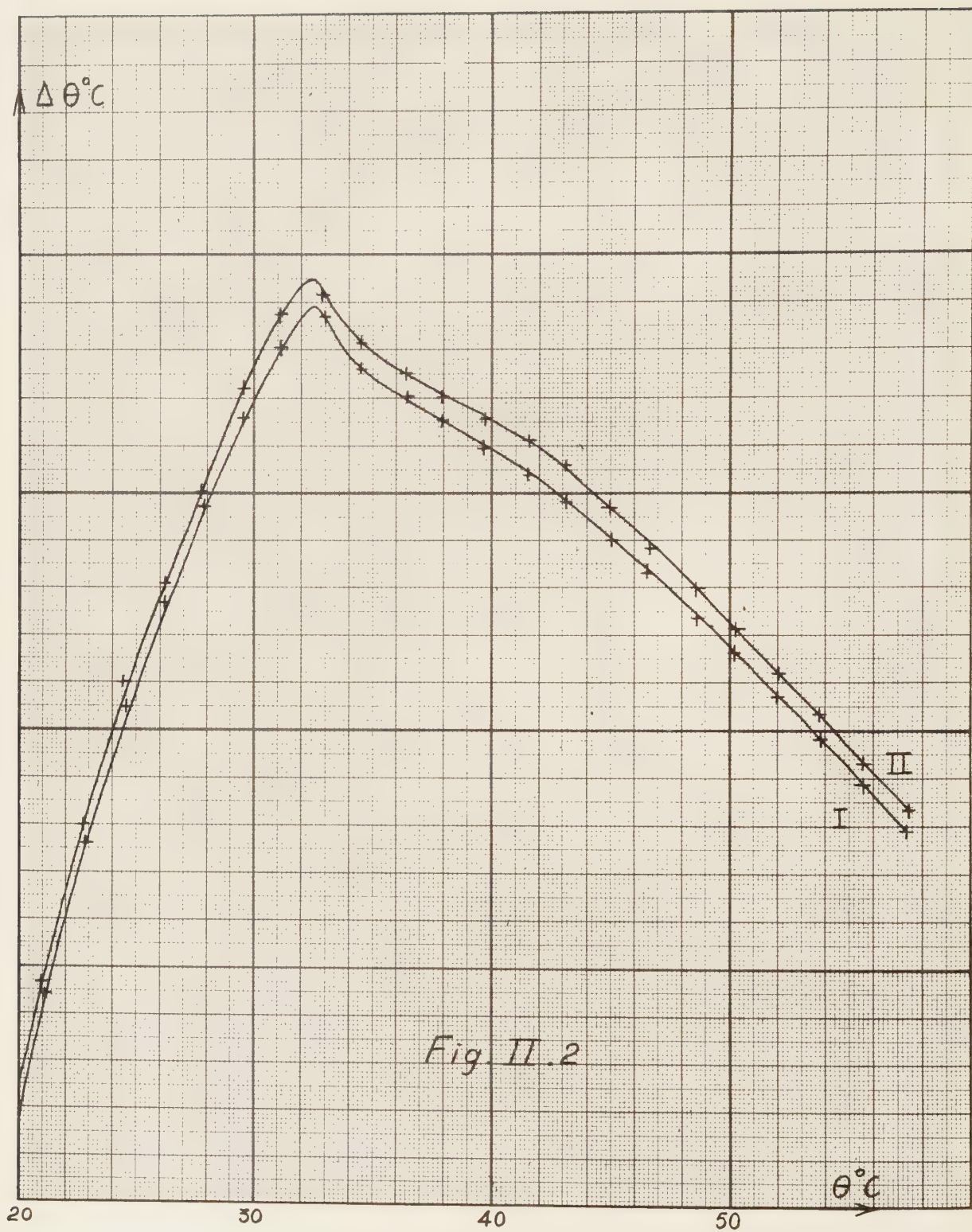


Fig. II.2

II.3.A - Champ magnétique extérieur $\vec{B}$ fixe .

La température de l'accident peut varier entre $31,5^{\circ}\text{C}$ et $33,5^{\circ}\text{C}$ suivant la vitesse de chauffage et l'échantillon . Mais, pour un échantillon donné, et une vitesse donnée, on retrouve la même température pour le point anguleux à $0,1^{\circ}\text{C}$ près .

La courbe I de la figure II.2, par exemple, a été réalisée avec l'échantillon 1, et une vitesse de chauffage voisine de 1° par minute . On a porté en $\Delta\theta$ la déviation du galvanomètre alimenté par le second couple (mesure de $\Delta\theta$) .

Alors que la plupart des échantillons (1,2,3,4,5) présentent un point anguleux bien marqué pour une vitesse de chauffage convenable, il est remarquable que d'autres (6,7) ne montrent, même dans de bonnes conditions expérimentales, qu'un accident très atténué, peu visible sur un maximum aplati .

La courbe de la figure II.3, par exemple, correspond à une mesure faite avec l'échantillon n°7 dans des conditions optimales.

Nous avons remarqué que les échantillons où l'anomalie thermique est peu marquée sont ceux qui, selon toute probabilité, contiennent la plus grande quantité d'impuretés .

II.3.B - Influence du champ magnétique extérieur $\vec{B}$:

Nous avons réalisé, pour un échantillon donné, une série de 5 expériences avec des champs $\vec{B}$ différents . Ces champs entre P et P' ont été mesurés au fluxmètre en l'absence du montage d'analyse thermique différentielle . Nous avons utilisé les champs :

$$\vec{B} = 0 ; 0,12 ; 0,32 ; 0,53 ; 0,69 \text{ Wb/m}^2 ,$$

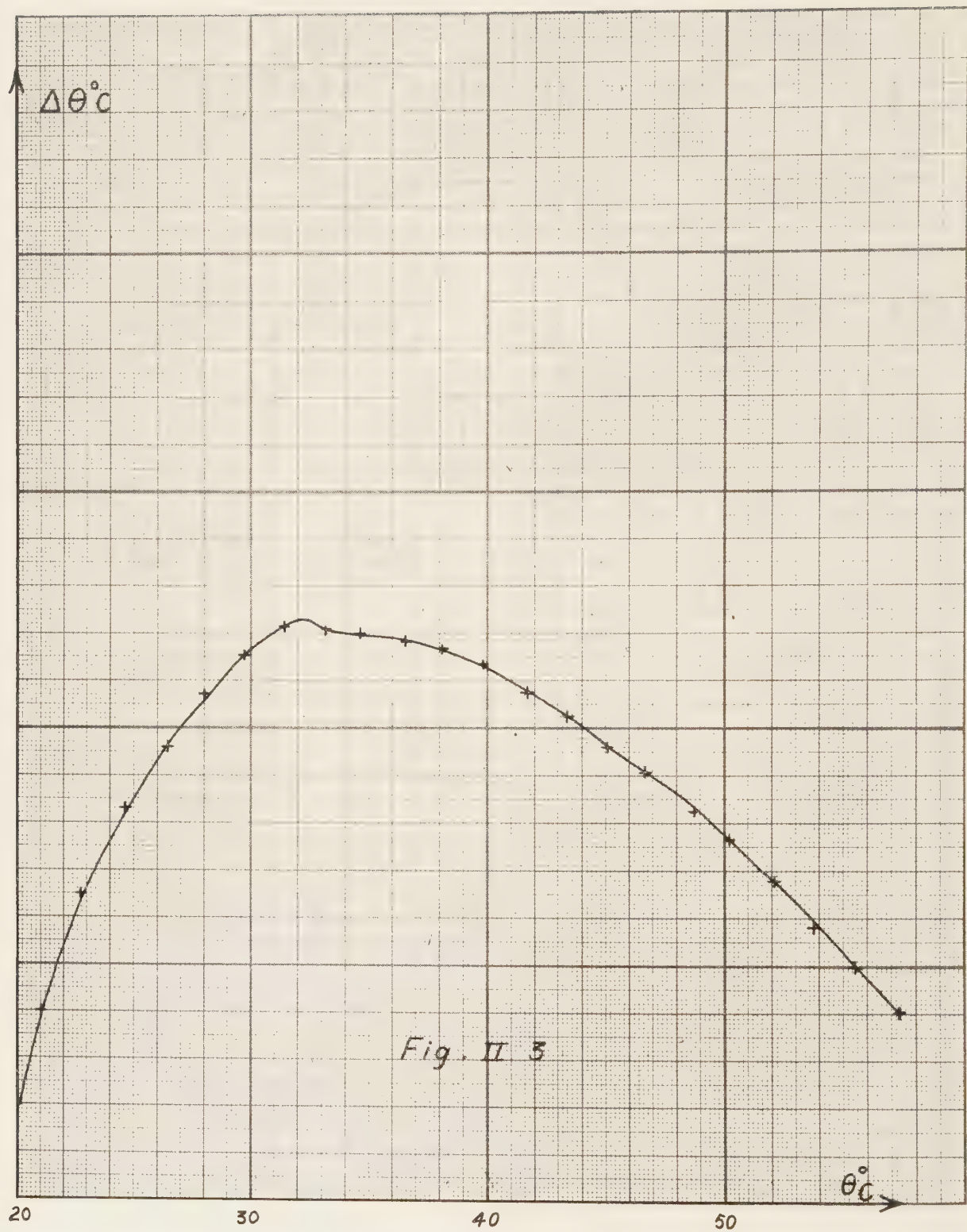


Fig. II 3

obtenus en réglant à des valeurs données l'intensité du courant dans l'électro-aimant.

Nous nous sommes efforcé, au cours d'une même série de mesures, de partir de la même température initiale et de réaliser la même vitesse d'échauffement.

Nous n'avons jamais trouvé qu'un seul point anguleux signalant une anomalie de chaleur spécifique, et la température à laquelle il se produit est absolument indépendante de la valeur du champ magnétique extérieur appliqué. Les différences constatées entre les courbes d'analyse thermique peuvent être imputées à la difficulté de réaliser exactement les mêmes conditions d'échauffement.

La courbe II de la figure II.2 a été réalisée dans les mêmes conditions que la courbe I, mais en appliquant un champ $\vec{B}$ de $0,69 \text{ Wb/m}^2$. Elle est assez voisine de celle-ci pour qu'on puisse considérer que l'évolution de la chaleur spécifique en fonction de la température reste la même avec ou sans champ magnétique.

II.4 - CONCLUSION .

Le décalage entre les températures des accidents magnétique et thermique ne s'explique donc pas par une influence du champ magnétique sur les propriétés thermiques.

D'autres substances antiferromagnétiques présentent un tel décalage, par exemple :

Substance	Anomalie thermique	Maximum de susceptibilité
MnF_2	66,5°K	72°K
MnO	115,9°K	122°K
NiO	523°K	647°K
FeO	185°K	198°K

On a pu expliquer dans certains cas ce décalage par un écart à la composition stoechiométrique .

Ce qui précède nous a conduit à entreprendre des mesures de conductivité et de pouvoir thermo-électrique pour déterminer s'il existe de tels écarts .

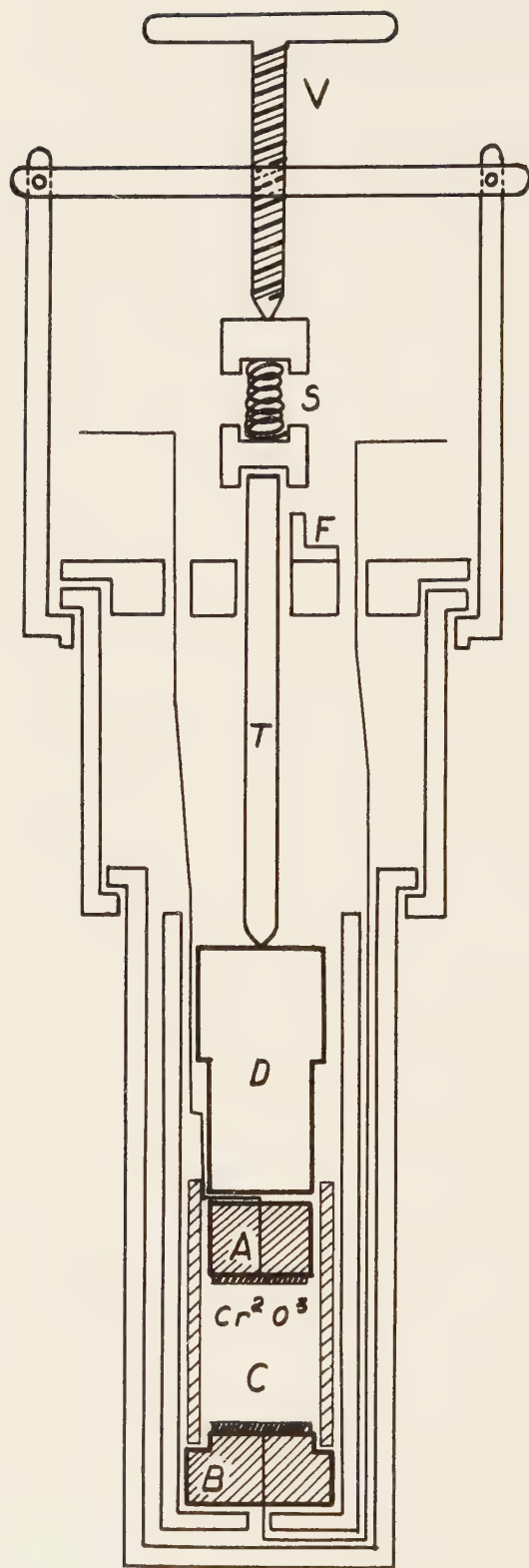


Fig. III. 1

CHAPITRE III : MESURES DE CONDUCTIVITE

A L'AIR LIBRE , A LA TEMPERATURE ORDINAIRE .

III.1 - Nous avons d'abord cherché à mettre en évidence l'anomalie de chaleur spécifique de 33°C par des mesures de conductivité simplement faites à l'air libre .

III.2 - MONTAGE . (Figure III.1)

Le sesquioxyde de chrome, placé dans un mince cylindre d'ébonite C, se trouve comprimé entre deux cylindres massifs d'ébonite ou de fibre A et B, portant des électrodes métalliques planes et circulaires . La pression est développée par une vis V portée par un bâti, et communiquée à la pièce métallique cylindrique D par l'intermédiaire d'un ressort S . Le tout est enfermé dans des cylindres de laiton joints de façon étanche, qui permettent l'immersion dans un bain à température θ donnée .

L'épaisseur de sesquioxyde a été mesurée de la façon suivante: La tige T et l'index F portent un trait de repère horizontal dont on mesure la distance verticale au cathétomètre, d'abord en l'absence de poudre, puis lorsque celle-ci a été introduite et comprimée . Le cathétomètre est équipé d'un vernier donnant le $1/50$ de millimètre . Chaque mesure nécessitant quatre pointés, on évalue à $1/10$ de millimètre la précision de ces mesures .

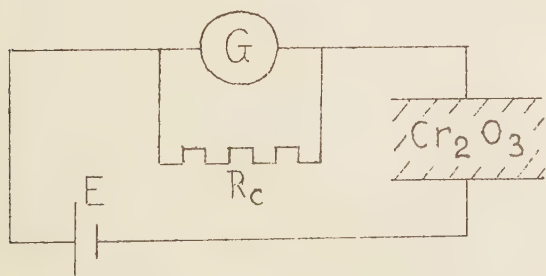


Fig. III.2

La pastille de Cr_2O_3 est ainsi serrée entre deux électrodes métalliques A et B, reliées en série à un galvanomètre et une source de courant de F.E.M. E (montage fig. III.2)

Le galvanomètre, shunté en R_c par sa résistance critique, a été étalonné à l'aide d'un potentiomètre. Sa déviation est sensiblement linéaire, et est $\Delta = 450$ mm pour $I = 165 \times 10^{-8}$ A.

le plus petit courant mesurable, correspondant à $\Delta = 1/4$ mm, est donc de $0,9 \times 10^{-9}$ A.

REMARQUES :

III.2.A - Pour E donné, I est fonction croissante de la pression, tant que l'augmentation de celle-ci améliore les contacts aux électrodes et entre grains. Mais la valeur de I tend vers une limite assez vite atteinte. Dans chaque expérience nous avons donc soumis Cr_2O_3 à une pression suffisante pour que cette limite soit sensiblement obtenue.

III.2.B - S'il prend naissance des f.c.e.m. d'origine thermo-électrique, de polarisation chimique, ou ayant toute autre cause, dans l'échantillon, ce dispositif permet seulement de mesurer une résistance apparente de la forme : $R = R_0 + \frac{e}{I}$,

R_0 étant la résistance réelle ,

e l'ensemble des fonctions f.c.e.m. ,

I l'intensité du courant .

Il nous faut donc d'abord étudier les f.c.e.m. éventuelles.

III.3 - PHENOMENES DE POLARISATION :

Quand on mesure le courant I qui traverse une résistance de Cr_2O_3 maintenue à température constante et sous tension constante, on constate que I est fonction du temps.

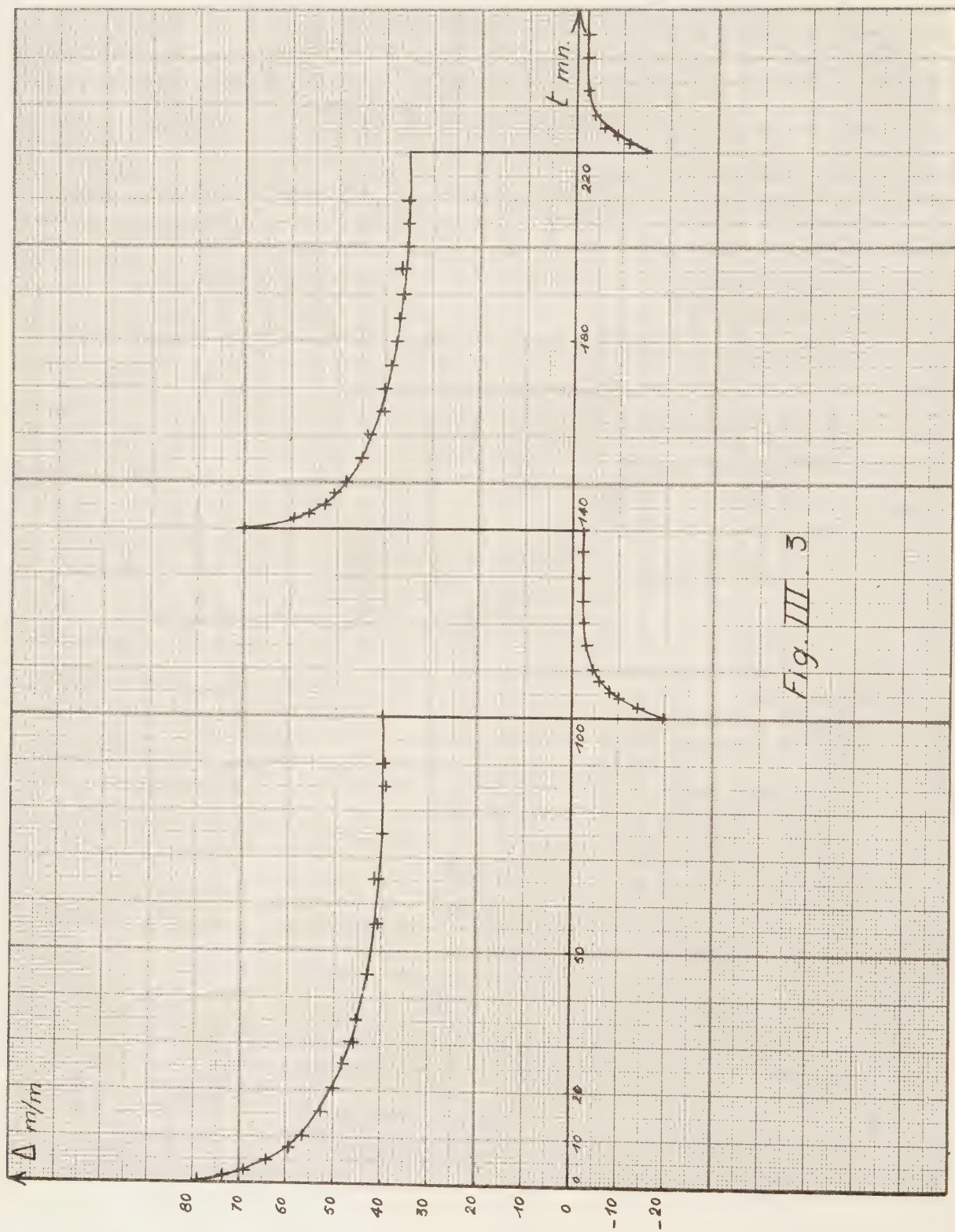


Fig. III. 3

III.3.A - Description des phénomènes :

Nous avons suivi les variations avec le temps du courant qui traverse une résistance de sesquioxyde comprise entre deux électrodes identiques en platine . A partir d'échantillons de sesquioxyde de chrome fraîchement préparés, nous avons obtenu pour $I = f(t)$ des courbes dont la forme est donnée par la figure III.3:

Après établissement du courant, I décroît et tend vers une limite atteinte en un temps de l'ordre de l'heure . Cette décroissance de I est analogue à celle qui se produirait lors de la polarisation d'une pile .

Si nous mettons ensuite le sesquioxyde en court-circuit, nous observons un courant en sens inverse, que nous appelons de "dépolarisation", qui s'annule en un temps de l'ordre de 20 minutes .

Si maintenant nous rétablissons le générateur et recommençons les expériences, nous observons une variation de I analogue, mais avec des phénomènes de polarisation et de dépolarisation moins marqués .

Il existe donc une sorte de vieillissement de Cr_2O_3 .

La dépolarisation ne nécessite pas obligatoirement la mise en court-circuit des électrodes . En circuit ouvert, les charges de polarisation s'écoulent spontanément à travers la masse de Cr_2O_3 . Ceci a été montré en laissant un intervalle de temps de l'ordre de 30 minutes entre le moment où le courant générateur cesse de passer et l'instant où nous mettons Cr_2O_3 en court-circuit . Nous constatons un courant de dépolarisation beaucoup plus faible que précédemment .

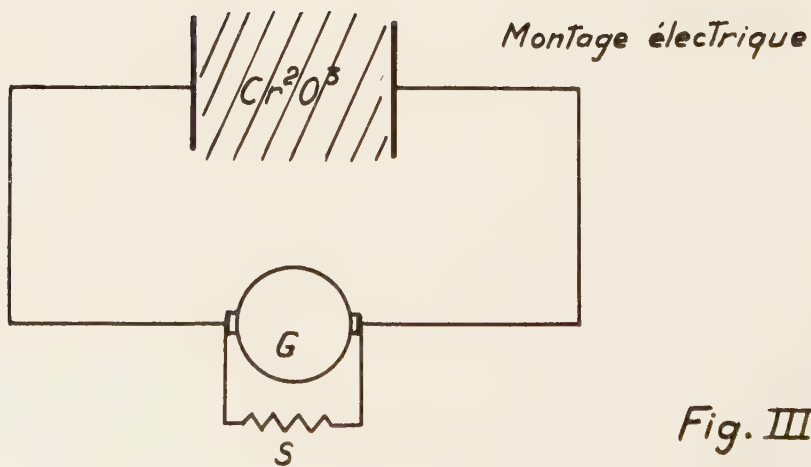
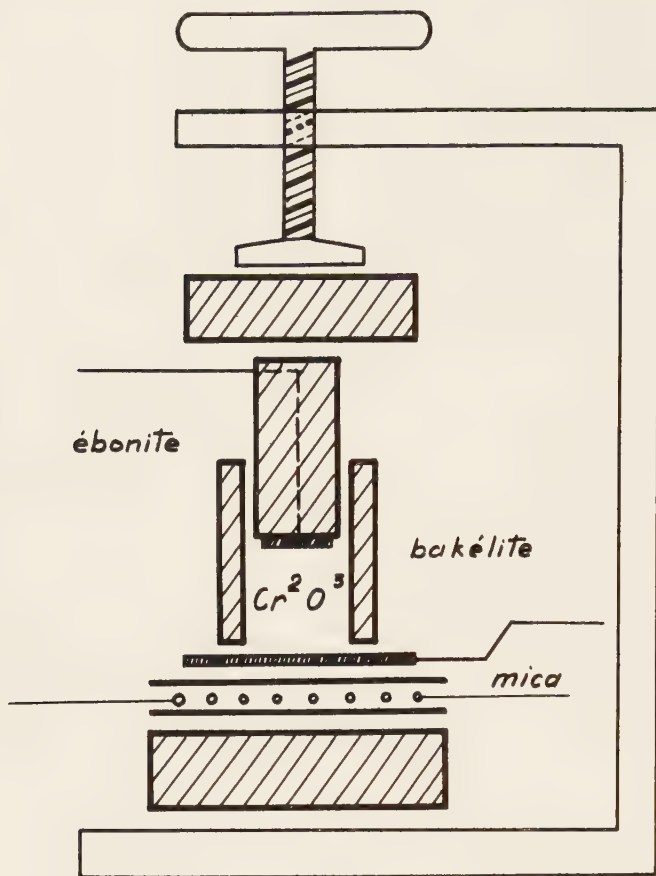


Fig. III.4

III.3.B - Explication de la polarisation. Son origine .

III.3.B. a - Origine chimique :

Les électrodes de platine que nous utilisons ne manifestent aucun changement d'aspect après le passage du courant. Ceci est dû à l'inaltérabilité du platine. Mais les mêmes expériences, conduites avec des électrodes de cuivre, révèlent un changement d'aspect de l'électrode reliée au pôle positif du générateur. Cette électrode devient terne, et prend l'aspect de cuivre oxydé. Par ailleurs, les phénomènes de polarisation ont la même allure, quelle que soit la nature des électrodes. Nous pensons que la polarisation est due au déplacement vers l'électrode reliée au pôle positif d'un composé oxydant, tel que la vapeur d'eau dont nous verrons plus loin le rôle prépondérant.

III.3.B.b - Origine thermo-électrique :

Le pouvoir thermo-électrique sera étudié en détail plus loin, mais un montage rapide (Figure III.4) a permis de montrer qu'il existe une f.e.m. thermo-électrique notable dans la chaîne $\text{Pt/Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ lorsqu'il existe une différence de température entre les deux contacts :

Du sesquioxyde de chrome placé dans un cylindre de bakélite est comprimé par l'intermédiaire d'un cylindre d'ébonite entre une plaque de platine (inférieure) et une électrode de platine (supérieure). La plaque inférieure est chauffée par une résistance électrique comprise entre deux feuilles de mica. Nous établissons ainsi entre les deux contacts $\text{Pt-Cr}_2\text{O}_3$ une différence de température de l'ordre de 60°C . Le signe de la f.e.m. qui prend naissance

est tel que, avec l'échantillon considéré, et dans les conditions de l'expérience, l'électrode chaude est le pôle positif du couple thermo-électrique ainsi formé. Le pouvoir thermo-électrique est donc positif. Nous avons observé une f.e.m. de l'ordre de 0,1 Volt, pour cette différence de température voisine de 60°C .

Il serait incorrect de tirer de ces mesures préliminaires une valeur du pouvoir thermo-électrique, car nous verrons (Chapitre VI) que celui-ci varie rapidement à cette température, et de façon différente suivant les échantillons.

Nous avons montré d'autre part que le passage du courant provoque une différence de température entre les électrodes (montage de la figure III.5 modifiant celui de la figure III.1).

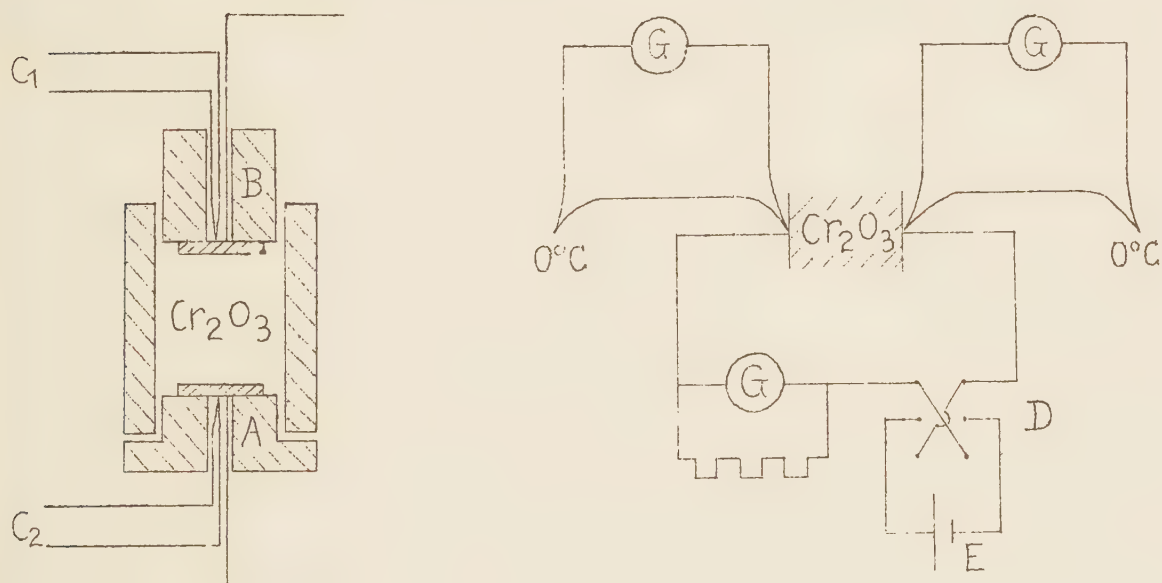


Fig. III.5

Les deux couples cuivre-constantan C_1 et C_2 donnent les températures des électrodes A et B.

Nous constatons qu'il existe une différence de température entre les deux électrodes, l'électrode par où entre le courant étant plus chaude que l'autre, quel que soit le sens qu'on donne au courant avec l'inverseur D.

Nous observons une différence de température de l'ordre de $0,1^{\circ}\text{C}$ pour 100 V appliqués. Cette différence de température est d'ailleurs certainement très inférieure à celle existant entre les cristaux de Cr_2O_3 et l'électrode de platine, relativement massive : Il y a des pertes de chaleur par les fils et les supports des électrodes.

Donc, l'électrode d'entrée du courant étant plus chaude, et l'électrode chaude étant pôle positif du couple thermo-électrique $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$, cette f.e.m. thermoélectrique s'oppose bien au courant qui traverse Cr_2O_3 (Figure III.6).

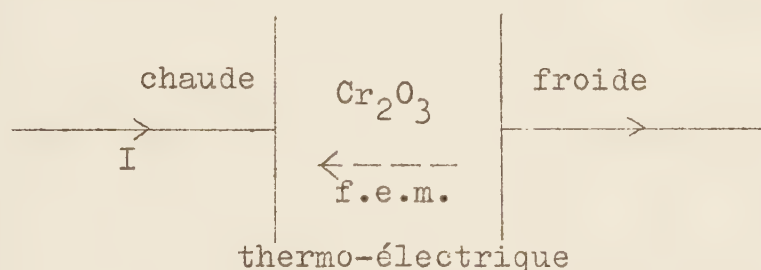


Fig. III.6

Dès qu'un courant traverse Cr_2O_3 , dans un sens ou dans l'autre, il existe une f.c.e.m. d'origine thermoélectrique. Elle se manifeste donc aussi bien dans la " polarisation " que dans la " dépolarisation ".

Il résulte de ce qui précède que, pour obtenir un courant en régime permanent, il faut faire passer ce courant pendant au moins deux heures.

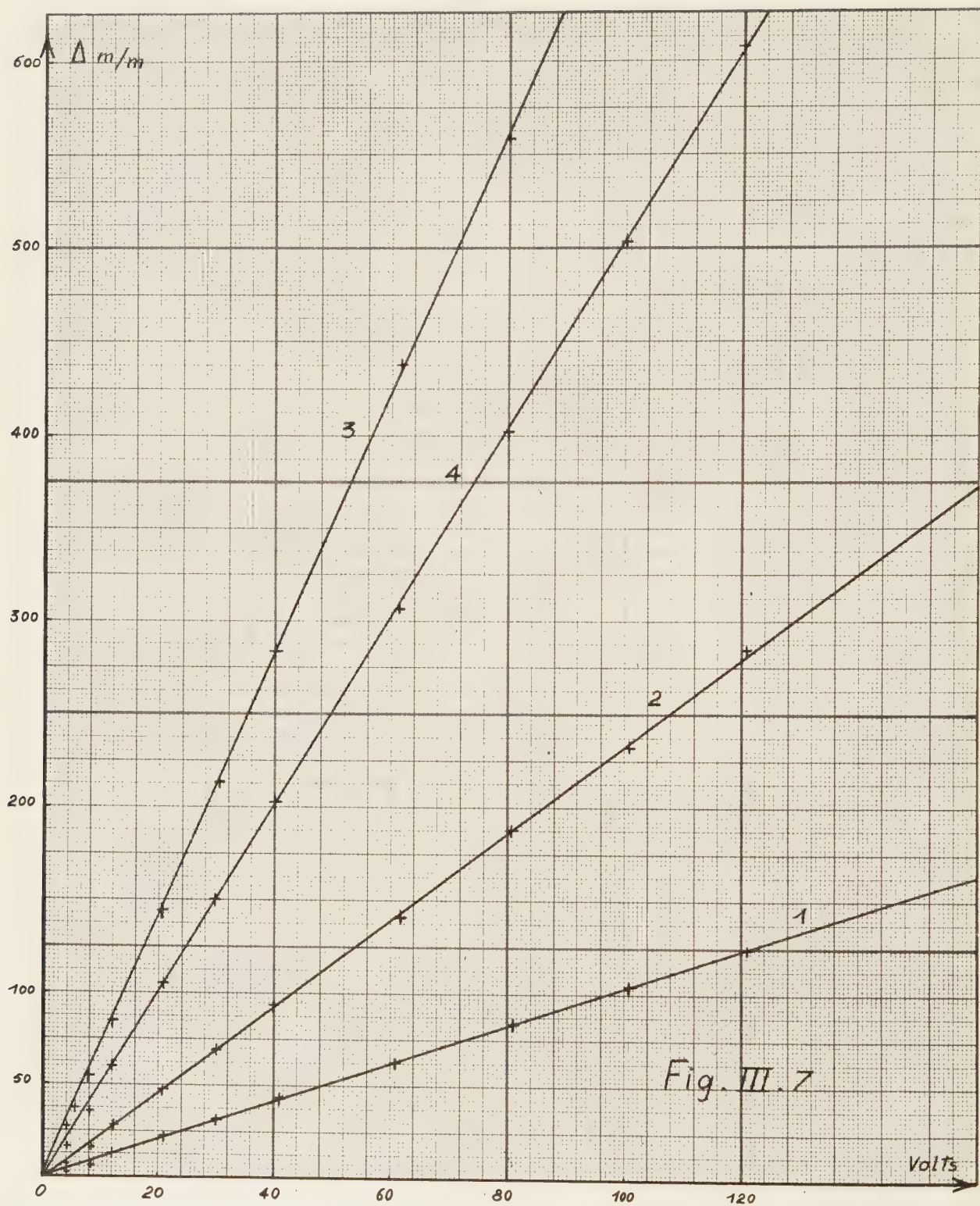


Fig. III.7

III.4 - VERIFICATION DE LA LOI D'OHM :

La proportionnalité de la résistance à la longueur de l'échantillon est impossible à vérifier, un nouveau remplissage conduisant à une valeur complètement différente de la résistance, même en réalisant la même longueur avec une même masse de sesquioxyle . Il en est de même, pour la même raison, de la proportionnalité inverse à la section. Ceci laisse supposer que la conduction est essentiellement superficielle dans les microcristaux, et que la valeur de la résistance est conditionnée par les contacts entre ces microcristaux.

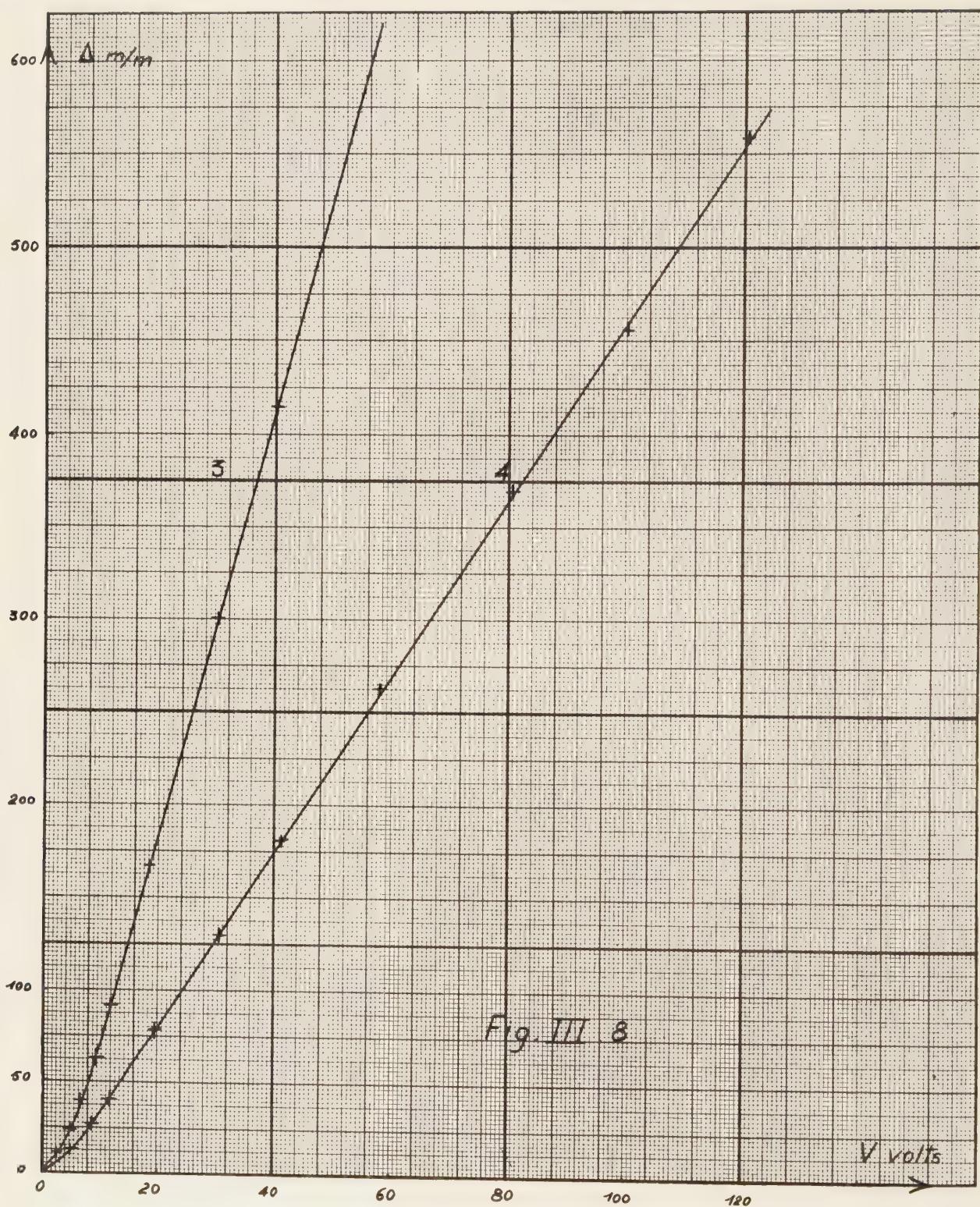
Nous nous sommes donc borné à vérifier que la tension aux bornes d'un échantillon donné reste, à température donnée, proportionnelle à l'intensité du courant qui le traverse.

Nous avons mesuré d'une part la résistance limite R_1 obtenue lorsque la polarisation est complète (après 2 heures environ de passage du courant), et d'autre part la résistance R_0 initiale, avant polarisation. Les tensions appliquées ont été augmentées jusqu'à 120 V. Certaines mesures ont été faites à 0°C, d'autres à la température ordinaire, voisine de 16°C.

III.4.A - Polarisation complète.

En opérant avec une résistance fraîchement préparée, nous avons constaté que la courbe $I_1 = F(E)$ est une droite. Les courbes de la figure III.7 correspondent à 4 remplissages différents, de longueurs voisines de 10mm, et pour les températures : 0° pour les courbes 1 et 2 et 16° pour les courbes 3 et 4.

Elles conduisent à des résistivités variant entre $0,34 \times 10^8$



et $2,4 \times 10^8$ Ohm.cm . pour la température 0°C .

Quand une résistance a servi assez longtemps, les résultats deviennent incohérents. La résistivité dépend alors de la f.e.m. appliquée et des traitements antérieurs. Les courbes 3 et 4 de la figure III.8 correspondent aux échantillons qui ont servi à tracer les courbes 3 et 4 de la figure III.7 , mais après deux jours d'utilisation.

III.4.B - Avant polarisation .

Au lieu de noter l'intensité après polarisation totale, nous avons noté l'intensité indiquée par le galvanomètre dès la fermeture du circuit.

La courbe $I_0 = G(E)$ est encore une droite, de pente supérieure à $I_1 = F(E)$ (Figure III.9).

Ces courbes de la figure III.9 , faites avec le même échantillon, à 0°C , correspondent à des résistivités égales à :

$$\rho_0 = 1,4 \times 10^8 \text{ Ohm.cm}$$

$$\rho_1 = 2,2 \times 10^8 \text{ Ohm.cm}$$

Elles permettent de déterminer l'ordre de grandeur des f.c.e.m. qui interviennent au cours de cette expérience :

$$\text{A l'instant initial : } E = I_0 \cdot R_0$$

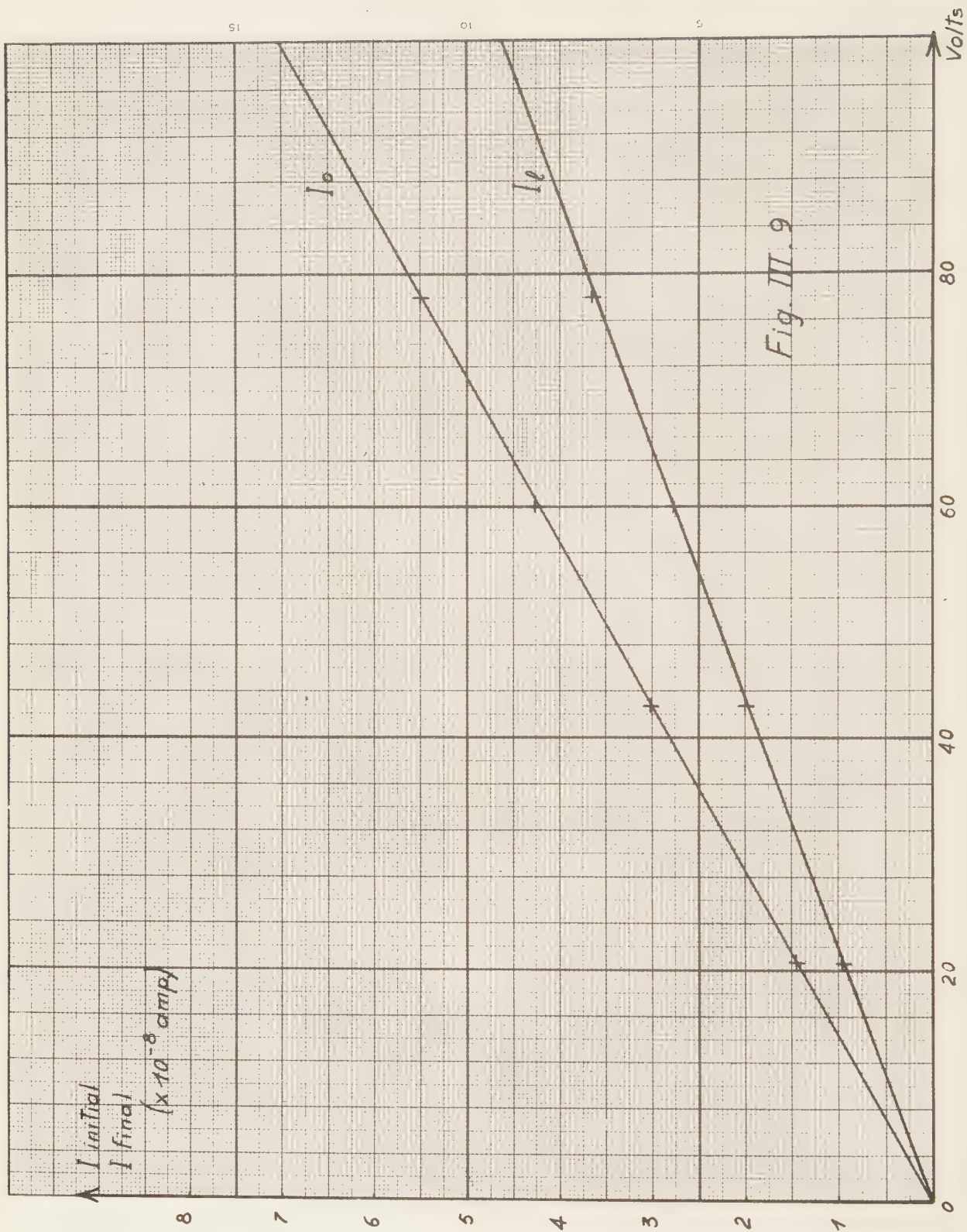
Quand la polarisation est totale :

$$E = I_1 \cdot R_1 = I_1 \cdot (R_0 + \frac{e}{I_1})$$

$$\text{Donc : } R_0 \cdot I_1 + e = R_0 \cdot I_0$$

$$e = R_0 \cdot (I_0 - I_1) = E \frac{I_0 - I_1}{I_0}$$

Les courbes donnant I_0 et I_1 étant des droites, $\frac{I_0 - I_1}{I_0}$



est une constante :

$$\frac{I_0 - I_1}{I_0} = a$$

L'expérience ci-dessus donne : $a \simeq \frac{1}{3}$

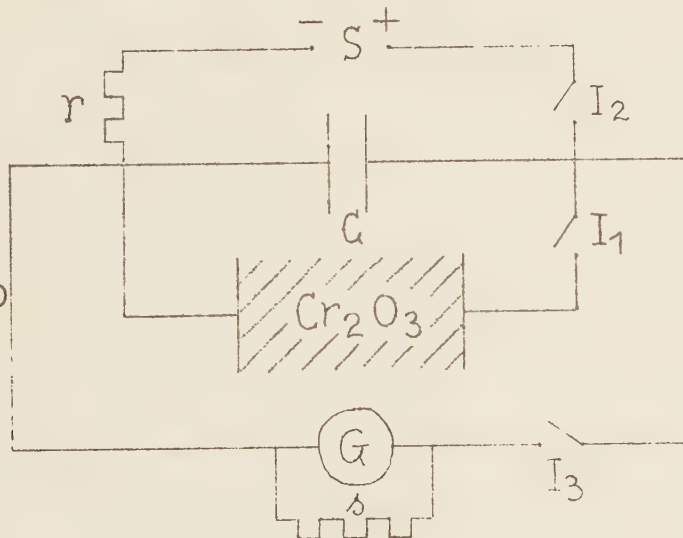
Donc : $e \simeq \frac{E}{3}$

Cette mesure est approchée, car il est impossible de mesurer avec précision la valeur de I_0 . Dès que le courant passe, la polarisation se manifeste et diminue I .

III.4.B.b - Méthode des pertes de charge :

Nous avons donc entrepris de vérifier que R_0 est indépendant de E sans faire traverser l'échantillon par un courant notable. Nous utilisons la méthode des pertes de charge d'un condensateur. Le montage est représenté sur la figure III.10.

Fig. III.10



Le condensateur C , chargé sous une tension donnée par la source S , est ensuite mis en communication pendant un temps t avec la résistance de sesquioxyde de chrome, puis déchargé dans le galvanomètre balistique G .

Le condensateur, au bout du temps t , garde la charge :

$$Q = Q_0 e^{-\frac{t}{RC}} .$$

Q_0 est mesuré en déchargeant le condensateur sans le mettre au préalable en communication avec la résistance de Cr_2O_3 . Le galvanomètre prend une déviation Δ_0 proportionnelle à Q_0 .

Q donne au galvanomètre une déviation Δ , également proportionnelle à Q .

$$\frac{Q}{Q_0} = \frac{\Delta}{\Delta_0} = e^{-\frac{t}{RC}} ,$$

$$\frac{t}{RC} = \text{Log} \frac{\Delta_0}{\Delta} , \quad R = \frac{t}{C \text{ Log} \frac{\Delta_0}{\Delta}} .$$

R n'est évidemment pas constant, la polarisation se manifestant dès que le condensateur se décharge à travers Cr_2O_3 . Mais on peut étudier les variations de R avec le temps. En extrapolant cette courbe jusqu'en $t = 0$ on obtiendra R_0 .

Il est possible de prévoir la forme de cette courbe, et de montrer qu'elle est sensiblement une droite pour t petit.

La courbe de dépolarisation représentée sur la figure III.3 est sensiblement une exponentielle décroissante pour t petit. Mettons donc le courant I sous la forme :

$$I = I_1 + I_p e^{-\beta t} ,$$

I_p et β étant des constantes ($I_p = I_0 - I_1$)

La résistance R à cet instant est :

$$R = \frac{E}{I} = \frac{E}{I_1 + I_p e^{-\beta t}} ,$$

E étant la f.e.m. du générateur employé.

Lorsqu'au cours de la perte de charge la résistance prend cette valeur R , on peut écrire, Q étant la charge portée par le condensateur, V la tension aux bornes et I l'intensité du courant qui traverse Cr_2O_3 :

$$V = \frac{Q}{C} = R.I = - \frac{dQ}{dt} \cdot \frac{E}{I_1 + I_p e^{-\beta t}}$$

$$\text{D'où : } - \frac{dQ}{Q} = \frac{I_1 + I_p e^{-\beta t}}{CE} dt ;$$

$$\text{Log } \frac{Q_0}{Q} = \frac{I_1}{CE} t - \frac{1}{\beta} \frac{I_p}{CE} e^{-\beta t} + c^{te}$$

$$\text{En } t = 0, Q = Q_0, \text{ Log } \frac{Q_0}{Q_0} = 0, c^{te} = \frac{1}{\beta} \frac{I_p}{CE} ;$$

$$\text{soit : } \text{Log } \frac{Q_0}{Q} = \frac{1}{\beta} \frac{I_p}{CE} (1 - e^{-\beta t}) + \frac{I_1}{CE} t$$

Conservons seulement les premiers termes du développement de : $e^{-\beta t} = 1 - \beta t + \frac{\beta^2 t^2}{2} - \dots$

$$\text{Log } \frac{Q_0}{Q} = \frac{1}{CE} (I_1 t + I_p t - I_p \frac{\beta t^2}{2})$$

$$\text{Donc : } R = \frac{t}{C \cdot \text{Log } \frac{Q_0}{Q}} = \frac{E}{I_1 + I_p - \frac{I_p \beta t}{2}}$$

Pour t petit, R est donc de la forme : $\frac{a}{b - ct}$, a, b, c étant des constantes positives. Cette fonction a l'allure représentée

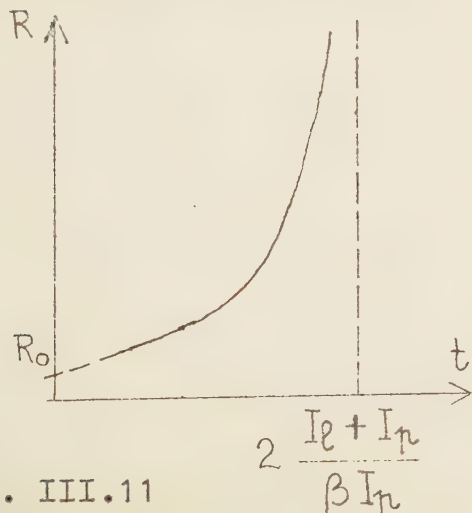


Fig. III.11

sur la figure III.11. Pour les petites valeurs de t , la courbe est sensiblement rectiligne.

La courbe expérimentale de la figure III.12, obtenue avec une f.e.m. de la source S de 120 V., confirme ce résultat.

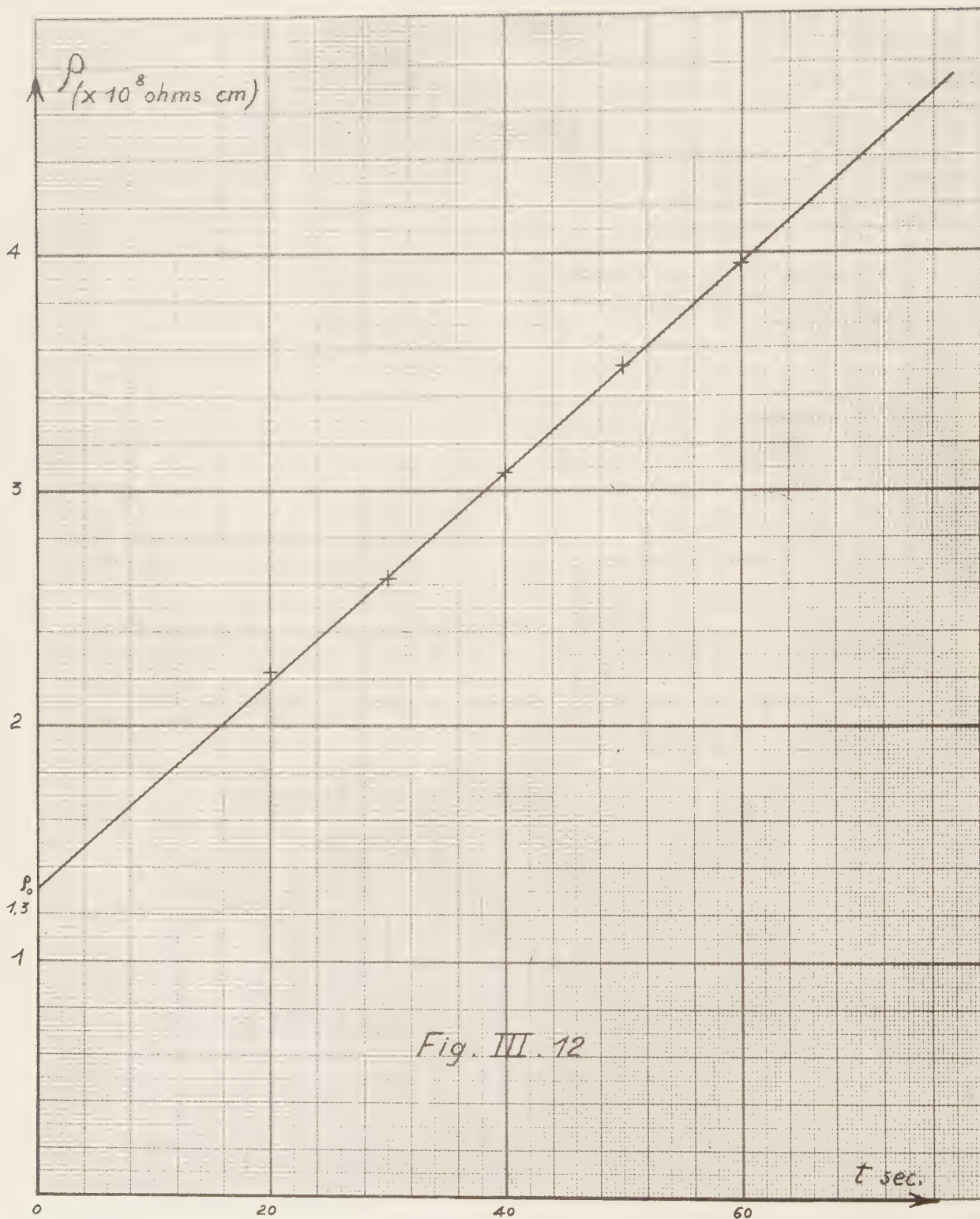


Fig. III. 12

L'extrapolation vers $t = 0$ de cette courbe III. 12 conduit, pour l'échantillon étudié, à une résistivité $\rho_0 = 1,3 \times 10^8$ Ohm.cm. , valeur très voisine de celle notée en observant Δ_0 sur le même échantillon.

Cette valeur, mesurée pour 5 valeurs de E entre 0 et 120 V est indépendante de E .

Pour l'étude de R , nous pouvons donc aussi bien considérer le courant limite I_1 que le courant initial I_0 . La valeur apparente R obtenue pour la résistance est proportionnelle à la résistance vraie R_0 .

En effet nous savons que :

$$R = R_0 + \frac{e}{I} \quad \text{et} \quad e = aE ;$$

$$R = R_0 + a \frac{E}{I} = R_0 + a R .$$

$$\text{Donc :} \quad R = \frac{R_0}{1-a} ; \quad \rho = \frac{\rho_0}{1-a} ; \quad \sigma = \sigma_0 (1-a) .$$

$$\text{Pour l'échantillon décrit, où } a \simeq \frac{1}{3} : R \simeq \frac{3}{2} R_0 , \rho \simeq \frac{3}{2} \rho_0 .$$

III.5 - VARIATION DE LA RESISTIVITE AVEC LA TEMPERATURE.

L'appareil III.1 est plongé dans un bain d'huile dont nous faisons varier lentement et d'une façon continue la température entre -10°C et $+110^\circ\text{C}$. Un thermocouple introduit dans la masse de Cr_2O_3 en donne la température.

L'ordre de grandeur de la résistivité du sesquioxyde de chrome (10^8 Ohm.cm.) est celle des semi-conducteurs. Les théories dérivées de celle de Wilson (26) donnent comme expression de la conductivité de ces substances, dans un domaine restreint de température, la formule :

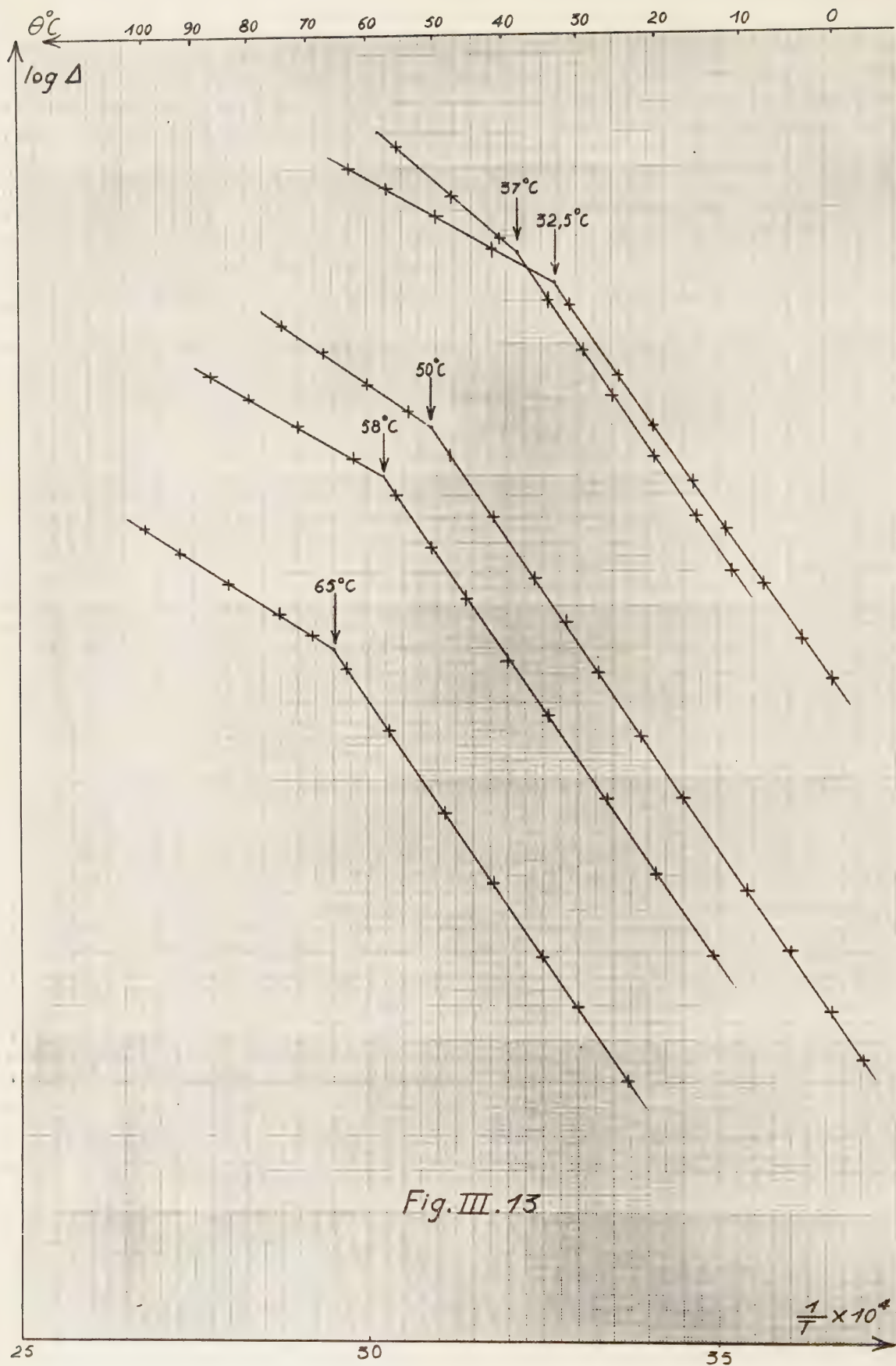


Fig. III.13

$$\sigma = A e^{-\frac{\epsilon}{KT}}$$

A est une constante caractéristique pour un échantillon donné et un domaine de température donné ;

T est la température absolue ;

K est la constante de Boltzmann : $K = 0,8625 \times 10^{-4}$ eV/degré ;

ϵ est l'énergie d'activation des électrons qui provoquent la conductivité .

Nous avons donc représenté les valeurs du logarithme de la déviation Δ du galvanomètre (proportionnelle à σ) en fonction de $\frac{1}{T}$.

Cette représentation doit être une droite, puisque :

$$\text{Log } \sigma = \text{Log } A - \frac{\epsilon}{K} \cdot \frac{1}{T}$$

La déviation observée est celle qu'on obtient lorsque la polarisation est complète . Nous avons vu qu'alors σ est proportionnel à la conductivité réelle σ_0 .

Les courbes obtenues (Fig.III.13) pour divers échantillons sont formées de deux parties de droite dans le domaine de température considéré . Mais ces deux portions de droite se raccordent à une température variable . Nous avons observé cette intersection entre 30°C et 90°C .

Ces expériences ne nous permettent donc pas de mettre en évidence le point de transition thermique de 33°C par des mesures de conductivité faites dans ces conditions .

La valeur de ϵ est obtenue en calculant la pente des droites de la figure III.13 . Nous avons constaté que, pour les basses températures, ϵ est à peu près constant lorsqu'on passe d'un échantillon à un autre :

$$\epsilon_1 = 0,53 \pm 0,07 \text{ eV} .$$

°C

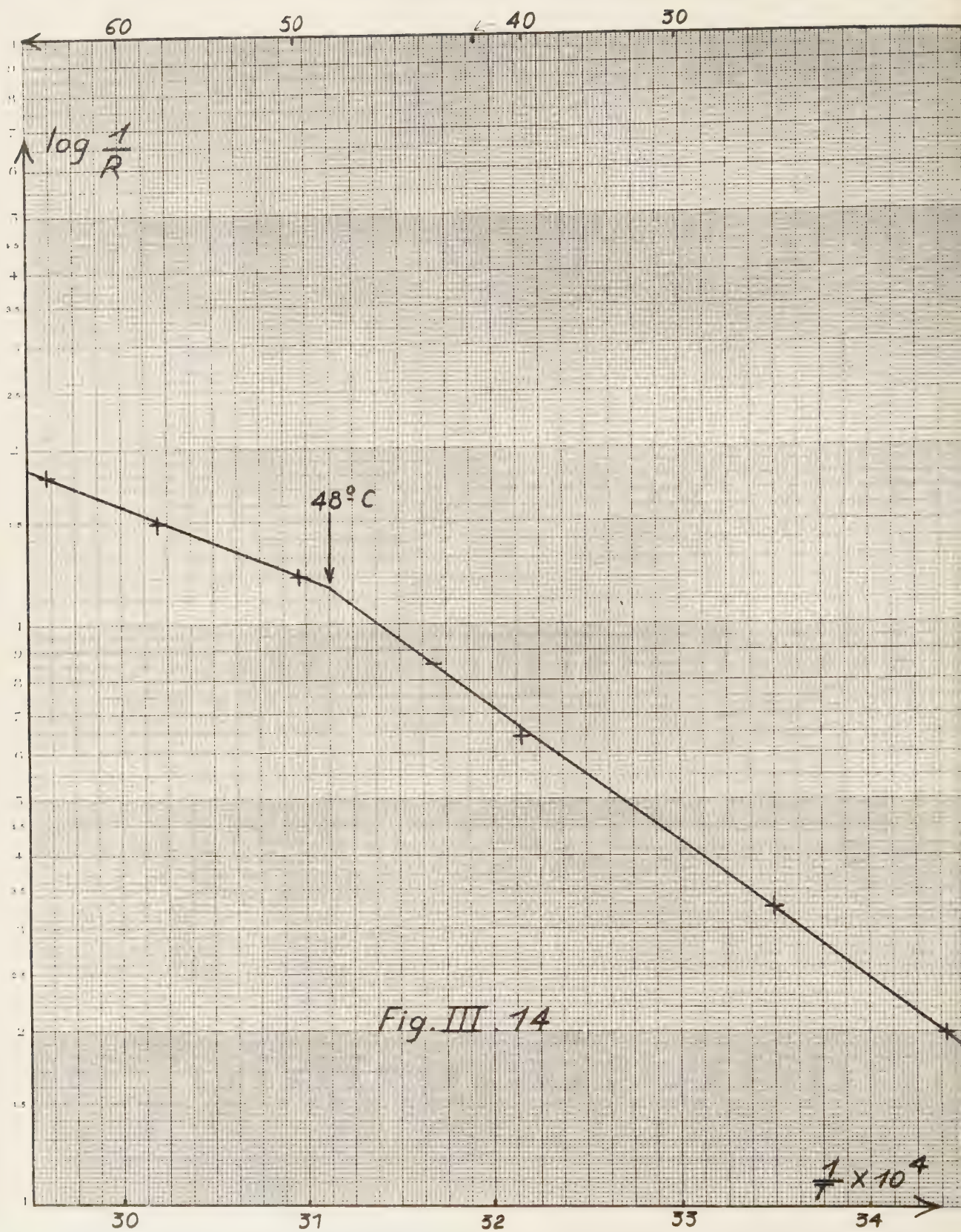


Fig. III 14

$\frac{1}{T} \times 10^4$

Pour des températures supérieures à la discontinuité, ϵ est beaucoup plus variable . Nous avons trouvé des valeurs ϵ_2 entre 0,25 et 0,40 eV suivant les échantillons .

A varie considérablement d'une expérience à une autre, même avec le même échantillon .

Nous avons tracé également ces courbes en utilisant la méthode des pertes de charge. Les résultats sont analogues comme le montre la figure III.14. Il n'est donc pas utile d'attendre que le régime permanent soit atteint.

III. 6 - ORIGINE DE LA CONDUCTIVITE DANS LES CONDITIONS DONNEES .

On classe généralement les oxydes métalliques semi-conducteurs en 3 catégories, suivant la façon dont ils réagissent sous l'action d'une variation de pression d'oxygène.

Les semi-conducteurs par défaut, comme Cu_2O , qui voient leur conductivité augmenter avec la pression d'oxygène;

Les semi-conducteurs par excès, comme ZnO , dont la conductivité diminue quand la pression d'oxygène augmente;

Les semi-conducteurs indifférents, comme Fe_2O_3 , qui ont une conductivité indépendante de la pression d'oxygène.

Pour déterminer dans quelle catégorie ranger Cr_2O_3 , nous avons utilisé le montage de la figure III. 15. Une pastille de sesquioxyde de chrome est comprimée par une presse P entre deux plaques de platine isolées. L'ensemble est placé à l'intérieur d'un récipient de verre A dans lequel on peut faire le vide ou maintenir différents gaz sous des pressions données.

Nous avons d'abord fait progressivement le vide jusqu'à

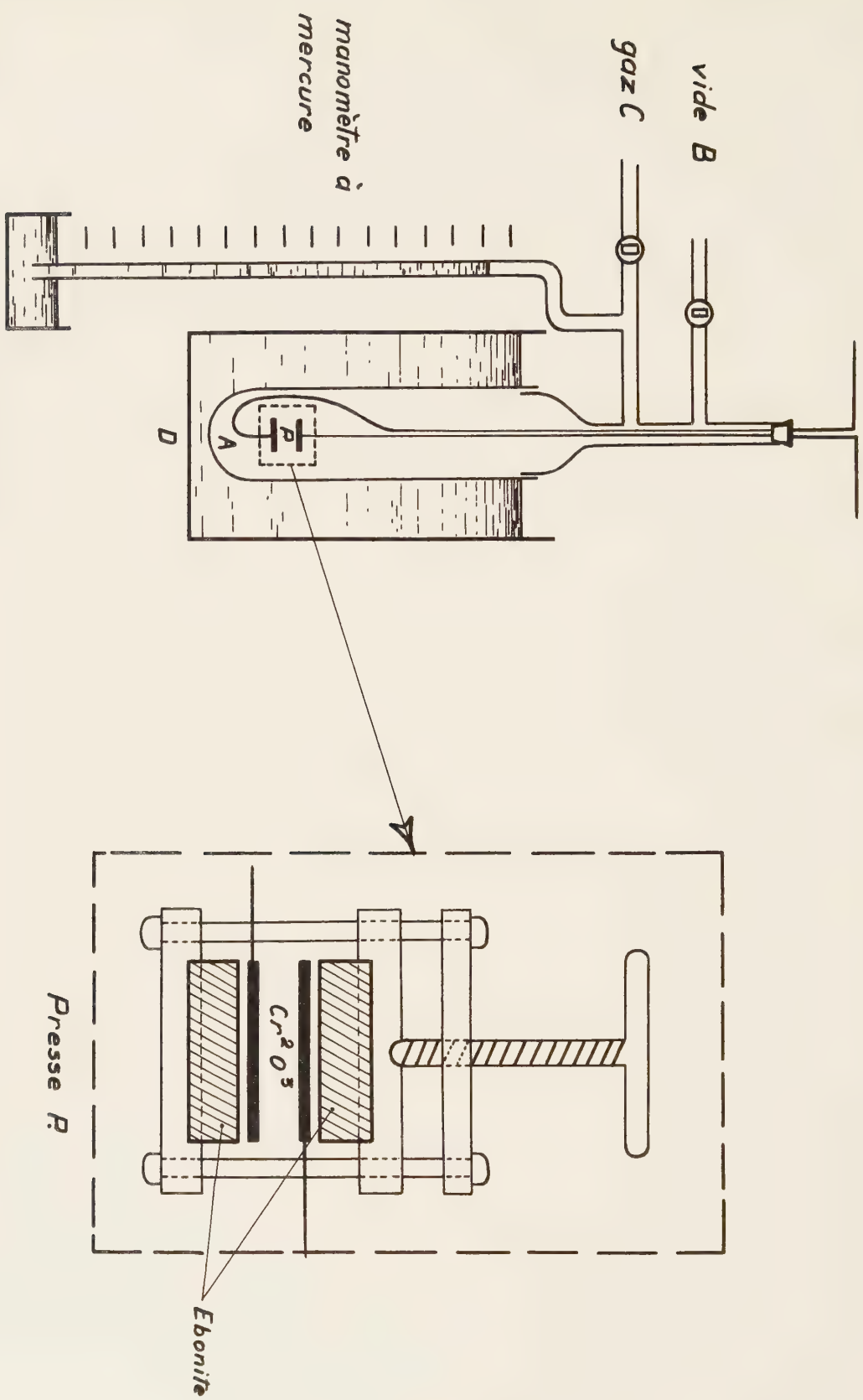


Fig. III. 15

1 m m de mercure. L'intensité du courant décroît dans un rapport de l'ordre de 500.

Si nous laissons rentrer de l'air extérieur jusqu'à la pression atmosphérique, le courant croît très lentement, et reprend sensiblement la valeur initiale en un temps assez long.

Si nous introduisons de l'oxygène industriel jusqu'à la pression atmosphérique, l'intensité croît également jusqu'à une valeur de même ordre que dans l'air.

Si nous remplaçons l'oxygène par du gaz d'éclairage, la valeur prise par le courant au bout d'un temps assez long est encore du même ordre.

Nous avons constaté dans tous les cas que l'enlèvement du gaz, quel qu'il soit, conduit à une forte augmentation de la résistivité. Nous avons donc pensé que l'introduction d'un quelconque de ces gaz apportait un élément conducteur commun. Il est logique de supposer que cet élément commun est la vapeur d'eau.

Les expériences ont donc été reprises en introduisant à nouveau les trois gaz : air, oxygène, gaz d'éclairage, préalablement desséchés par : un flacon laveur d'acide sulfurique, un tube desséchant à chaux vive, un tube desséchant à anhydride phosphorique.

Nous avons alors constaté que l'introduction du gaz ne fait pas varier la résistance observée sous vide, de l'ordre de 500 fois plus forte que la résistance observée dans l'air atmosphérique.

Nous avons au contraire augmenté la conductivité en envoyant

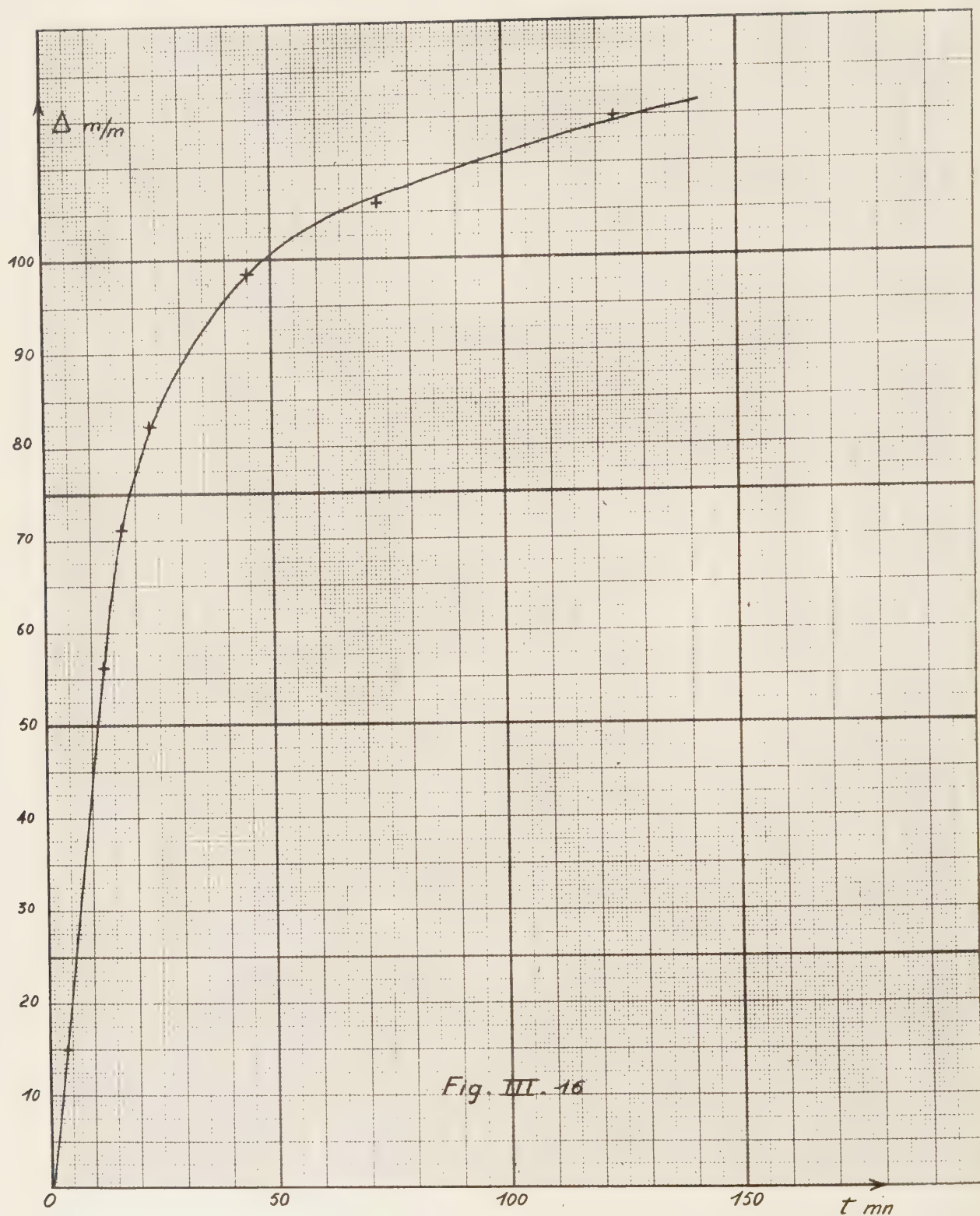


Fig. III. 16

dans le montage précédent un gaz quelconque ayant préalablement barboté dans l'eau.

De plus, lorsque nous introduisons une atmosphère humide sur du sesquioxyde de chrome préalablement séché sous vide, nous constatons que l'intensité du courant est une fonction croissante du temps qui tend vers une limite (Fig.III.16). Ceci est en accord avec le fait que la vitesse d'adsorption d'un solide pour un gaz est finie et tend vers zéro lorsqu'arrive la saturation.

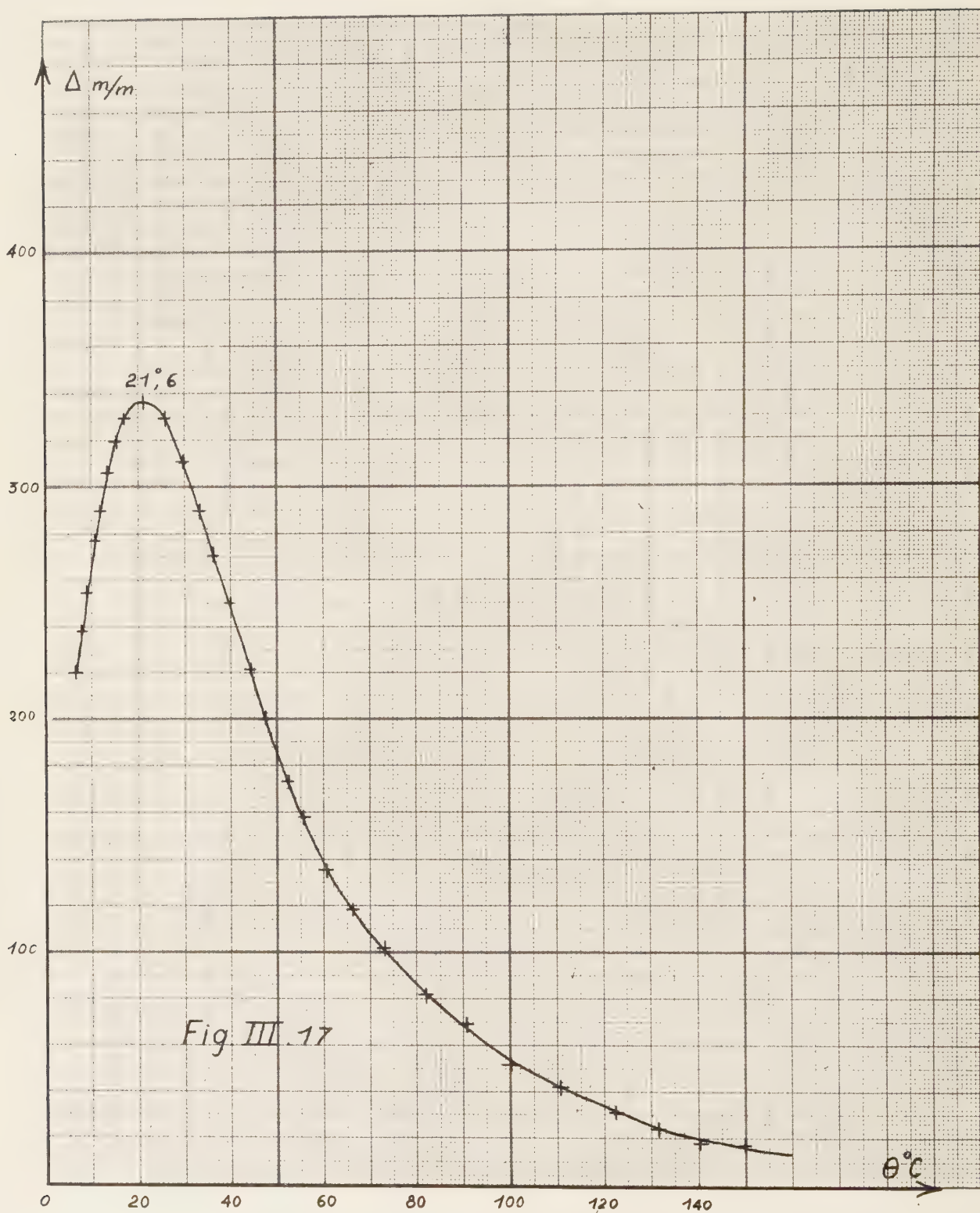
La conductivité est donc une fonction croissante de la richesse en eau de l'atmosphère entourant le sesquioxyde de chrome. Il semble que l'eau soit simplement adsorbée à l'état gazeux par les microcristaux de sesquioxyde, car les courbes $\text{Log } \Delta = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ ne présentent pas d'accident lorsqu'on franchit les températures 0° et 100°C .

Cette eau adsorbée est, selon toute probabilité, à l'origine de tous les phénomènes de conductivité observés ici.

Cette hypothèse peut expliquer un certain nombre des résultats obtenus :

1) La présence de l'eau peut être à l'origine des phénomènes de polarisation chimique, en particulier du changement d'aspect de l'électrode de cuivre reliée au pôle positif.

2) Dans notre montage initial, nous opérons à masse d'eau adsorbée constante, puisque le récipient où est enfermé le sesquioxyde est clos hermétiquement. Il est donc naturel qu'un nouveau remplissage d'une quantité équivalente de Cr_2O_3 ne conduise pas aux mêmes valeurs de la résistance, le nouveau



sesquioxyde étant dans un état hygrométrique différent.

3) On doit même s'attendre à ce que la variation de la conductivité avec la température ait une allure tout à fait différente quand le sesquioxyde n'est pas enfermé dans un montage étanche, mais peut échanger de la vapeur d'eau avec le milieu ambiant. Des expériences réalisées avec le montage III.15 placé dans un four à l'air libre conduisent à des courbes analogues à celle de la figure III.17 où le maximum de conductivité s'explique par le départ progressif de vapeur d'eau avec l'élévation de température. En effet, d'une part la masse gazeuse adsorbée par Cr_2O_3 est fonction décroissante de la température, et entraîne donc une diminution de la conductivité. Mais d'autre part, la conductivité à masse d'eau constante croît. Il y a donc deux effets contraires : au début, l'augmentation de la conductivité due à l'élévation de température l'emporte, puis, progressivement c'est l'action de la diminution du titre en vapeur d'eau qui devient prépondérante.

La température du maximum de conduction dépend d'ailleurs beaucoup des circonstances de l'expérience, car la vitesse de désorption dépend de la facilité avec laquelle la vapeur d'eau peut quitter le sesquioxyde de chrome, et aussi de la vitesse de croissance de la température.

III. 7 - CONCLUSION : Le sesquioxyde de chrome n'est pas, dans les conditions réalisées dans ces expériences, un semi-conducteur au sens de la théorie de Wilson. Le rôle prépondé-

rant de la vapeur d'eau masque l'action possible du milieu gazeux et l'influence éventuelle sur la courbe de conductivité du point de transition de 33°C .

Des expériences où sera éliminée l'influence de l'eau sont nécessaires pour élucider ces points. Elles feront l'objet du chapitre suivant.

CHAPITRE IV :

ETUDE DU POINT DE TRANSITION

PAR DES MESURES DE CONDUCTIVITE SOUS VIDE.

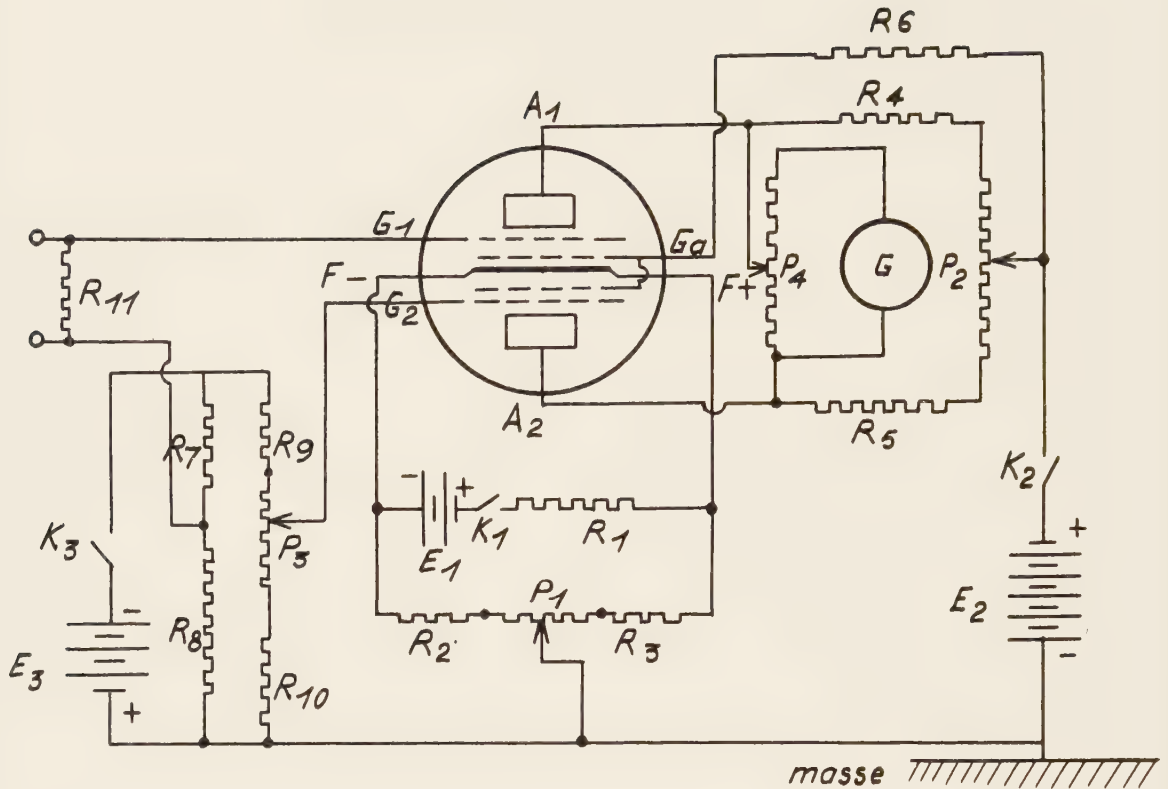
La résistance de Cr_2O_3 augmentant considérablement lorsque ce corps est mis sous vide , nous avons réalisé un montage très sensible de mesure des intensités, avec une lampe électromètre. Cette sensibilité a nécessité la construction d'un nouvel appareil, beaucoup mieux isolé électriquement que le précédent, entièrement blindé, et où l'échantillon de sesquioxyde de chrome peut être maintenu sous vide ou en atmosphère contrôlée.

IV.I. - APPAREILLAGE .

IV.I.A.-ELECTROMETRE A LAMPE .

Nous avons utilisé une lampe électromètre Mazda type E_2 (27), tube double constitué par deux ensembles grille-anode placés symétriquement de part et d'autre d'un filament émissif unique . La grille accélératrice G_a est unique et entoure le filament. La symétrie de ces deux ensembles par rapport au plan de la cathode (filament à oxydes) est réalisée aussi exactement que possible.

En associant à cette lampe un montage en pont, on a un système équivalent à celui de deux tubes géométriquement semblables montés en pont afin de palier les fluctuations de la tension d'anode et celles du courant de filament (28). Mais l'utilisation du même filament pour l'alimentation électronique des deux moitiés de la lampe double présente l'avantage supplémentaire que toute variation, lente ou rapide, de l'émission



Résistances :

$R_1 = 20 \text{ ohms}$
 $R_2 = 200 \text{ ohms}$
 $R_3 = 200 \text{ ohms}$
 $R_4 = 3000 \text{ ohms}$
 $R_5 = 3000 \text{ ohms}$
 $R_6 = 15000 \text{ ohms}$
 $R_7 = 4000 \text{ ohms}$
 $R_8 = 20000 \text{ ohms}$
 $R_9 = 10000 \text{ ohms}$
 $R_{10} = 70000 \text{ ohms}$
 $R_{11} = 1,05 \times 10^9 \text{ ohms}$

Potentiomètres :

$P_1 = 100 \text{ ohms}$
 $P_2 = 100 \text{ ohms}$
 $P_3 = 10000 \text{ ohms}$
 $P_4 = 1000 \text{ ohms}$

Accumulateurs :

$E_1 = 4 \text{ volts}$
 $E_2 = 10 \text{ volts}$
 $E_3 = 6 \text{ volts}$

Interrupteurs :

K_1 : filament
 K_2 : anode et G_a
 K_3 : grilles de mesure

Fig. IV. 1

électronique du filament se répercute rigoureusement dans la même proportion sur le courant électronique de chacune des deux moitiés du tube électromètre, et ne provoque donc aucun déséquilibre du pont de mesure.

Une des grilles de contrôle G_1 , celle où l'on applique la tension à mesurer, est connectée au sommet du tube afin que son isolement par rapport aux autres électrodes soit aussi bon que possible. Le verre de l'ampoule, de forte résistivité, est recouvert d'un vernis à base de silicone qui empêche la formation d'une couche humide continue. Le tube ne doit jamais être manipulé à la main, afin de respecter cette couche de vernis.

Les autres électrodes, portées à un potentiel déterminé par des batteries d'alimentation, ne nécessitent pas d'isolement spécial et sont donc reliées aux broches d'un culot.

L'alimentation de la lampe est représentée sur la figure IV-1. Les accumulateurs sont des batteries au plomb, E_1 de 45 Ah, E_2 et E_3 de 6 Ah. En l'absence de tension appliquée entre les grilles de mesure G_1 et G_2 , E_2 applique sur les anodes A_1 et A_2 une tension de 9,7 V, et sur la grille accélératrice G_a une tension de 5 V. E_3 applique sur les grilles de mesure une tension de -5V. E_1 alimente le filament à travers la résistance R_1 , qui règle le courant à 0,1 A. Le potentiomètre P_1 permet le réglage du point milieu électrique servant de point neutre au montage. On opère de la façon suivante :

P_1 étant fixé d'une manière arbitraire, on règle P_3 pour annuler la déviation du galvanomètre G. On achève le réglage avec le potentiomètre P_2 . On fait alors varier légèrement le



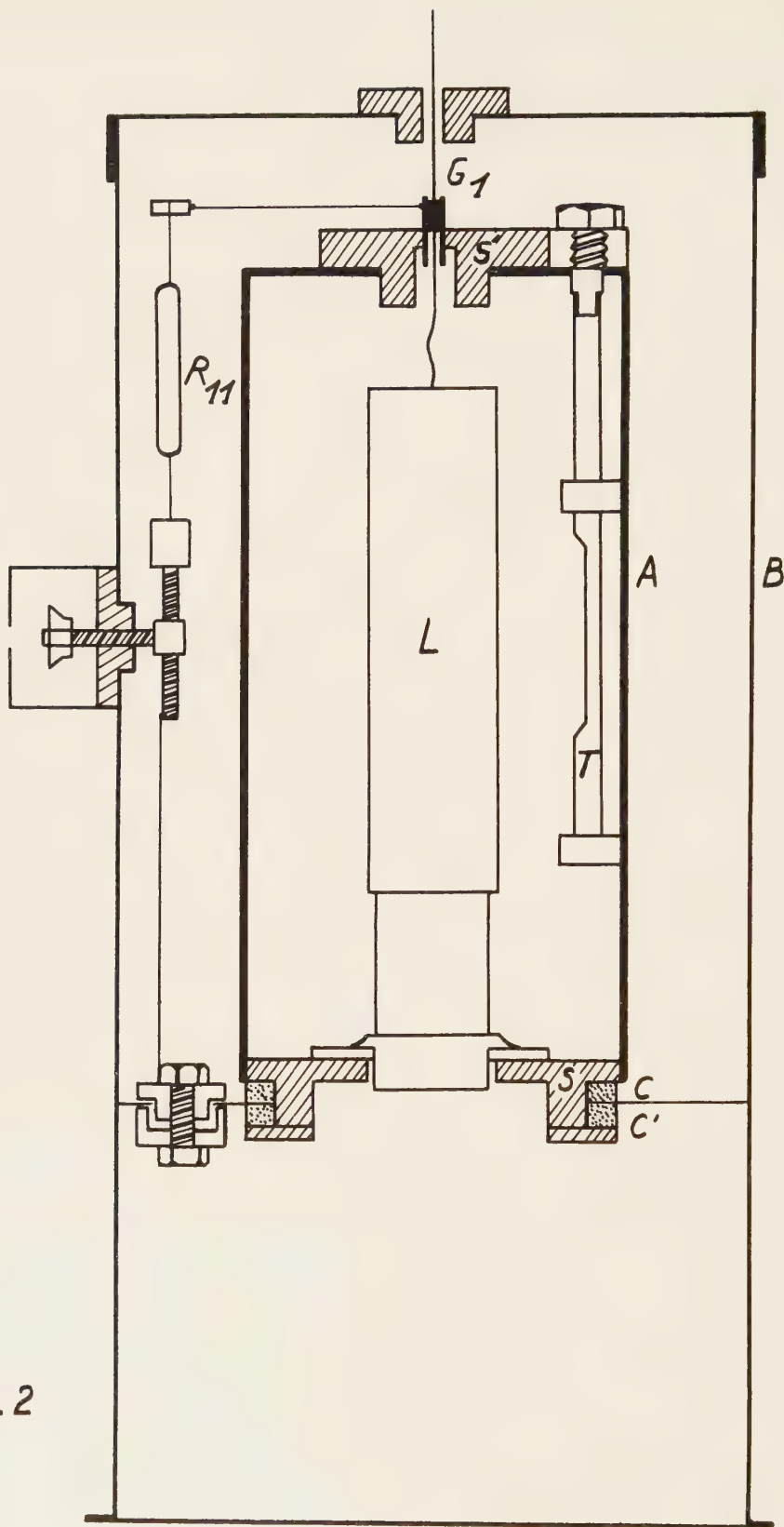


Fig IV.2

courant filament en agissant sur R_1 , et on note le déséquilibre provoqué par cette opération. On ramène R_1 à sa valeur initiale et on répète l'opération pour une deuxième position de P_1 . Le point milieu optimum est obtenu lorsqu'une légère variation du courant filament provoque un déséquilibre minimum du pont.

Pour chaque mesure, on règle P_1 à cette valeur optimum, puis on réalise l'équilibre du pont en agissant sur les potentiomètres P_3 et P_2 .

Le potentiomètre P_4 , dont la valeur est sensiblement égale à la résistance critique du galvanomètre G , permet de régler la sensibilité de l'appareil.

Les résistances et potentiomètres sont bobinés. Les interrupteurs assurent un contact très franc entre pièces de même métal pour ne pas introduire de f.e.m. parasites.

La résistance R_{11} , parcourue par le courant à mesurer, est une fine couche de métal vaporisée sous vide sur un support de verre, selon le procédé VODAR (29, 30). Cet élément est ensuite enfermé dans un tube scellé sous vide.

La réalisation pratique de ce montage nécessite un certain nombre de précautions :

IV.I.A.a - Il faut éviter que la présence d'un champ électrique ou magnétique induise des courants parasites dans les pièces métalliques du tube et les conducteurs du montage. L'ensemble du montage, y compris la lampe L et la grande résistance R_{11} , est donc enfermé dans un châssis en fer (Fig.IV.2). Les batteries d'alimentation sont placées dans une caisse en tôle de

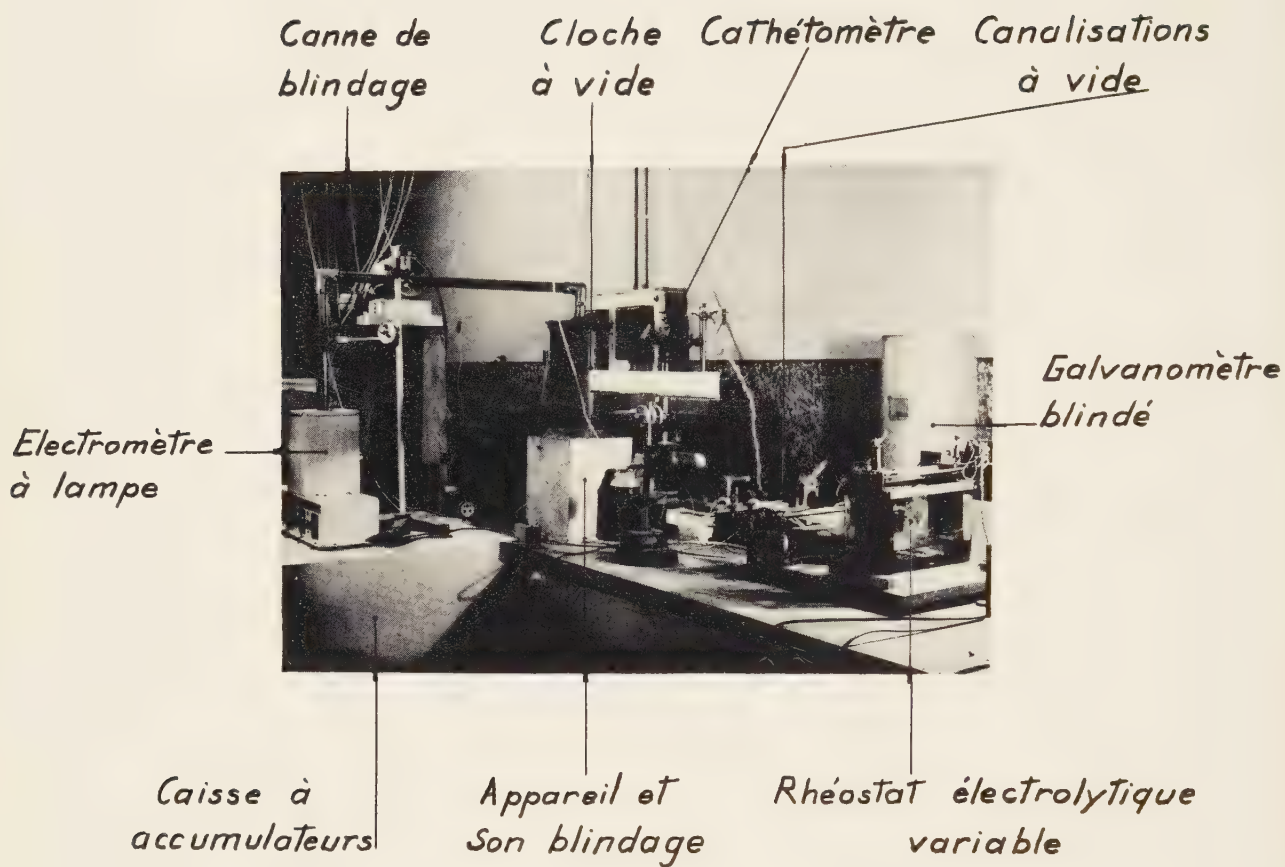


Fig. IV. 4

fer qui sert de support à l'électromètre, et sont reliées à l'appareil par fils blindés. Un fil blindé réunit également l'électromètre au galvanomètre. Celui-ci est enfermé dans un cylindre de tôle où a été ménagée une ouverture grillagée pour le passage du faisceau lumineux permettant d'observer la rotation du cadre.

La connexion de la grille de mesure isolée G_1 avec la suite du montage est faite de cannes de blindage, fils métalliques tendus suivant l'axe de tuyaux de fer de 3 cm de diamètre, entre 2 flasques de plexiglas (Fig IV.3).

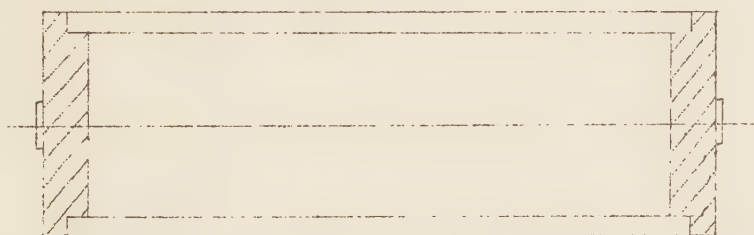


Fig. IV.3

Les autres connexions extérieures à l'électromètre, qui sont à potentiel fixe, sont simplement faites en fil blindé.

Nous verrons que le montage d'étude lui-même est aussi soigneusement blindé.

Les diverses parties de ce montage apparaissent sur la photographie générale de la Figure IV.4.

IV.I.A.b - L'isolement du tube L doit conserver une valeur très élevée. Celui-ci sera donc placé à l'intérieur d'une boîte de fer A, étanche à l'air ambiant. Ce blindage est fermé par un socle en plexiglas S sur lequel est fixé le support du tube. La sortie de la grille de mesure G_1 se fait à travers une pièce de plexiglas S' appliquée hermétiquement sur A par une feuille de caoutchouc. L'atmosphère entourant l'ampoule est

maintenue sèche par de l'anhydride phosphorique contenu dans un tube de verre T portant une ouverture latérale. Pour qu'on puisse facilement renouveler l'anhydride phosphorique, le tube T est fixé à un bouchon qu'on visse sur le couvercle de la boîte A. (Fig.IV.2).

IV.I.A.c - Cette boîte doit également être étanche à la lumière, car en présence même de faibles quantités de lumière la grille de mesure émettrait suffisamment de photo-électrons pour faire apparaître un courant positif de grille de valeur appréciable. Le plexiglas des pièces S et S' est donc de couleur noire. Les dimensions de ces pièces sont choisies assez grandes pour que l'isolement électrique reste suffisant.

IV. I. A. d - Enfin, au point de vue mécanique, la lampe ne doit pas subir de chocs ou de vibrations qui risqueraient de déplacer les électrodes et de modifier ainsi les caractéristiques du tube. Celui-ci est monté verticalement. La boîte A et sa base de plexiglas S sont fixées au châssis par l'intermédiaire de 2 rondelles de caoutchouc mousse C et C'. Le châssis B lui-même repose de plus sur 4 pieds souples. La connexion supérieure de la grille de mesure G_1 est assurée par un fil flexible soudé à la sortie de cette électrode.

Grâce à ces précautions, nous avons pu rendre très faible la dérive, à condition de mettre l'électromètre sous tension au moins une demi-heure avant les mesures. Cette dérive a pu être réduite à quelques millimètres en une heure. De plus, elle a été corrigée au cours des mesures (voir mode opératoire IV. I.D).

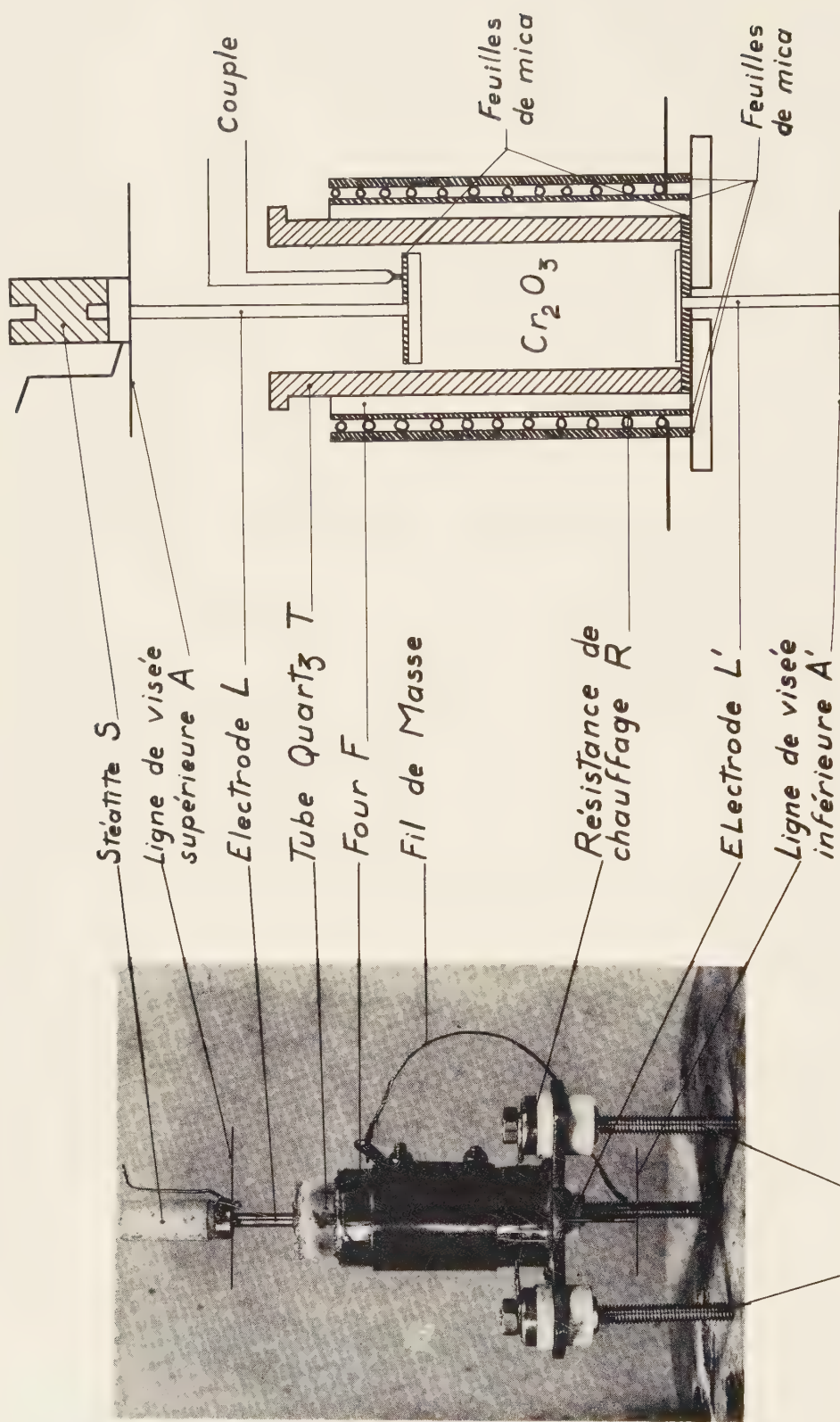


Fig. IV. 5

L'appareil, associé à un galvanomètre de sensibilité $3,7 \times 10^{-6} \text{ V/mm}$ à l'amortissement critique, a été étalonné directement. Il présente une sensibilité maximum de $1,7 \times 10^{-13}$ Ampère par millimètre lu sur l'échelle du galvanomètre à 1 m de celui-ci. On peut faire varier cette sensibilité à l'aide d'un potentiomètre P_4 .

IV.I. B - APPAREIL POUR ETUDE DE LA CONDUCTIVITE ELECTRIQUE EN ATMOSPHERE CONTROLÉE OU SOUS VIDE .

IV.I.B.a - FOUR (Figure IV. 5).

Le sesquioxyde de chrome, contenu dans un tube de quartz T, est serré entre deux électrodes de platine de 1 cm^2 de section, soudées sur des supports en laiton L et L'.

Le tube de quartz est placé dans un petit four à résistance F, fait d'un tube de laiton de 2 mm d'épaisseur, 20 mm de diamètre et 45 mm de longueur. Ce laiton est chauffé par une résistance de constantan R enroulée sur lui par dessus une feuille de mica. Une deuxième feuille de mica protège la résistance et un collier de laiton maintient le tout en place. L'isolement thermique est principalement assuré par le vide dans lequel sera placé ce four pour la plupart des mesures.

Les extrémités de la résistance R sont reliées à 2 tiges filetées qui attachent le four au bâti par l'intermédiaire d'isolateurs en stéatite.

L'électrode inférieure L' est isolée électriquement par une feuille de mica qui occupe le fond de ce four.

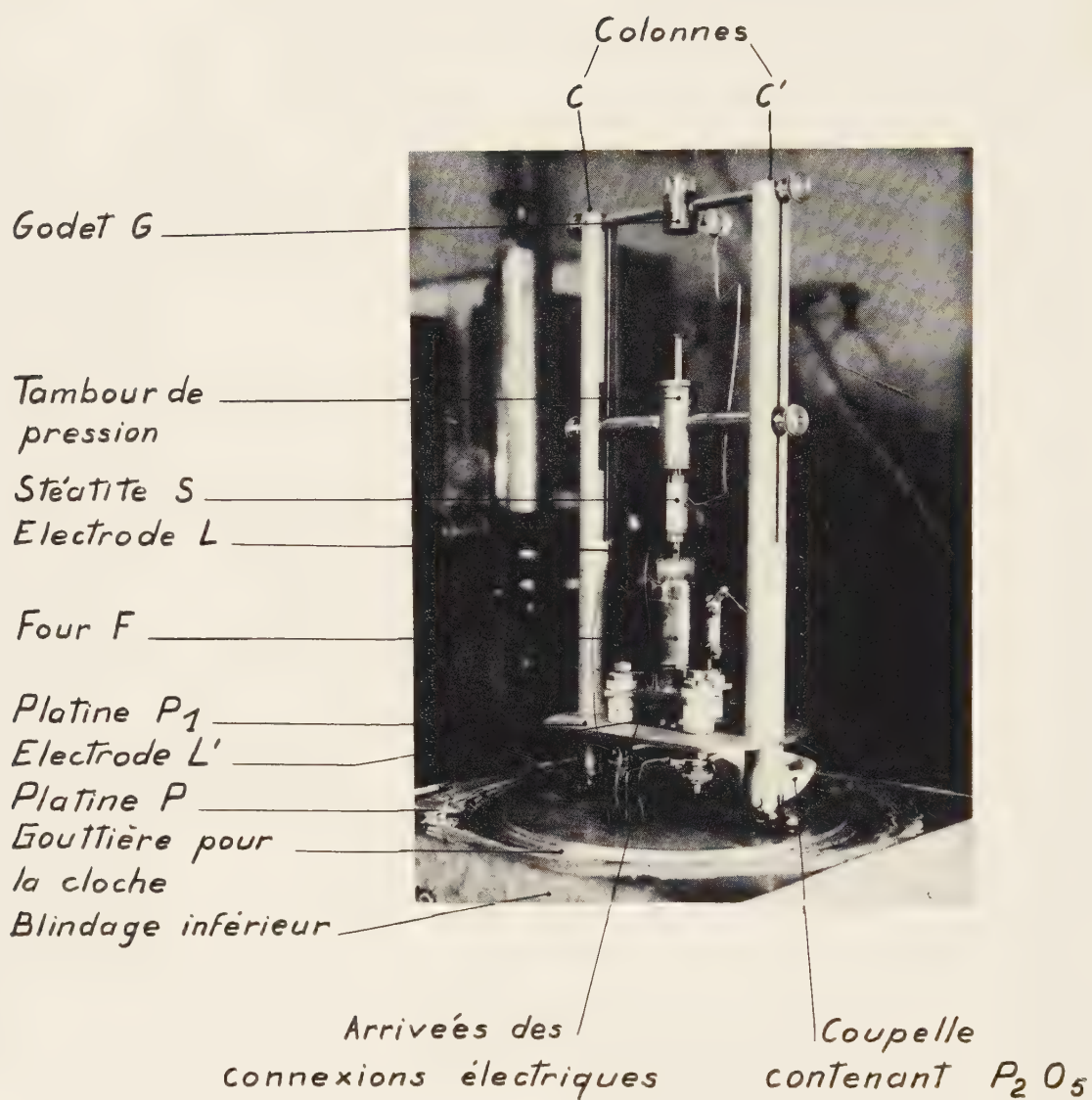


Fig. IV. 6

Cet ensemble peut être démonté du bâti pour le remplissage. La mesure de la longueur de l'échantillon se fait au cathétomètre, lorsque le four est en place, entre deux points repérés A et A' des électrodes L et L'.

La température de l'échantillon est mesurée par un couple BTE-CTE dont une soudure est placée dans le four, noyée dans une quantité supplémentaire de sesquioxyde de chrome, au-dessus de l'électrode supérieure L. Ce couple est isolé électriquement de L par des feuilles de mica.

IV.I.B.b - BATI (Fig.IV.6).

Le four est posé sur une première platine P_1 , fixée à 3 cm au-dessus de la platine principale P.

Les colonnes verticales C et C' supportent :

Un tambour contenant un ressort qui comprimera l'électrode supérieure L par l'intermédiaire d'un tube de stéatite isolante S;

Un godet G contenant du mercure et relié électriquement à l'électrode L.

La platine P est percée de deux trous. Le premier correspond à un ajutage à vide. Le deuxième est obturé par un bouchon de plexiglas, traversé par :

1 fil de connexion pour l'électrode L' ;

2 fils d'amenée du courant de chauffage ;

2 fils du couple de mesure des températures.

L'ensemble est soigneusement recouvert de pi céine pour pouvoir tenir le vide.

Une gorge circulaire creusée dans P recevra une cloche métallique étanche, portant à sa partie supérieure un fil de platine isolé par un bouchon de plexiglas , jointé de pi céine. Ce fil de platine vient tremper dans le godet de mercure G lorsque la cloche coiffe l'appareil. Il assure la jonction de l'électrode supérieure L avec la canne de blindage venant de la grille de mesure G_1 de l'électromètre. La cloche est hermétiquement appliquée sur la platine P par un enduit de vacoplast.

Une coupelle placée sous la cloche et garnie d'anhydride phosphorique aide à dessécher l'atmosphère.

Un blindage en tôle protège la partie inférieure de la platine P des champs extérieurs. La cloche elle-même, étant métallique, sert aussi de blindage.

IV.I.C - CHAUFFAGE DE L'ECHANTILLON .

L'étude de la conductivité en fonction de la température nécessite un échauffement régulier de l'échantillon à l'aide de la résistance de constantan R (Fig.IV.5). On améliore cette régularité en envoyant dans R un courant progressivement croissant.

Nous avons donc mis en série avec la résistance chauffante un rhéostat en fil métallique résistant qui permet de régler la valeur maximum de l'intensité du courant et un rhéostat électrolytique de résistance variable. Celle-ci s'ajoute à celle du premier au début de l'expérience, puis tend progressivement vers zéro au cours du chauffage. Lors du refroidissement

au contraire, nous faisons partir de zéro la résistance de ce deuxième rhéostat, et elle augmente progressivement pour diminuer le courant de chauffage.

Ce rhéostat électrolytique est constitué de la façon suivante : (Fig.IV.7.).

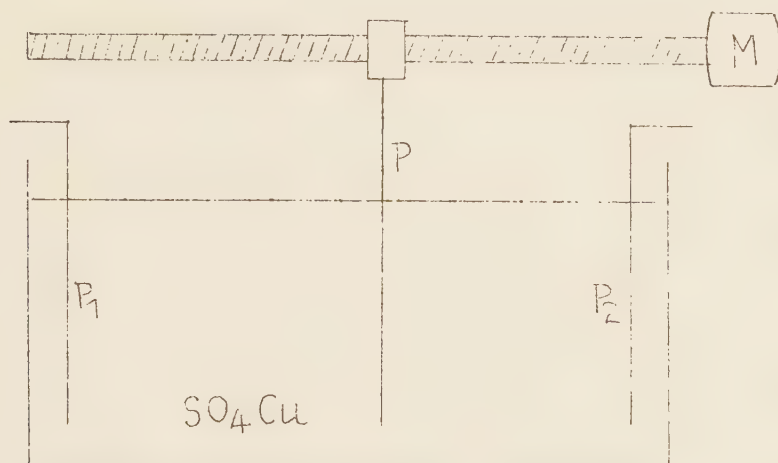


Fig. IV.7

Un bac parallélépipédique en verre contient une solution de sulfate de cuivre (un gramme de SO_4Cu dans un litre d'eau pour une résistance totale de l'ordre de 300 ohms à la température ordinaire). Dans cette solution plagent 2 plaques de cuivre fixes P_1 et P_2 , servant d'arrivées fixes de courant. Une troisième plaque de cuivre P est reliée à un écrou entraîné par une vis placée au-dessus du bac de verre, perpendiculairement aux électrodes P_1 et P_2 . Cette vis est entraînée d'un mouvement régulier par un moteur M . L'électrode P se déplace ainsi lentement entre P_1 et P_2 , faisant varier la résistance entre P_1 et P ou P et P_2 .

Ce rhéostat figure sur la photographie générale du montage (Fig.IV. 4).

La vitesse de déplacement de l'électrode P a été réglée de façon que la variation totale de résistance, correspondant à une intensité variant de 0,1 à 0,2 A. s'effectue en 1 heure environ, temps convenable pour une expérience.

IV.I.D. MONTAGE ET MODE OPERATOIRE .

Nous avons vu, (IV.I.A-) que l'électromètre conserve une dérive de quelques millimètres en 1 heure.

D'autre part, bien que les phénomènes de polarisation observés au chapitre III.3- soient très atténués lorsque l'échantillon a été séché sous vide, et est étudié sous vide ou dans un gaz sec, il arrive cependant qu'on observe encore une légère polarisation.

Nous avons donc réalisé un montage qui nous permet de corriger la déviation observée sur le galvanomètre de la dérive due à ces perturbations : (Fig.IV.8-).

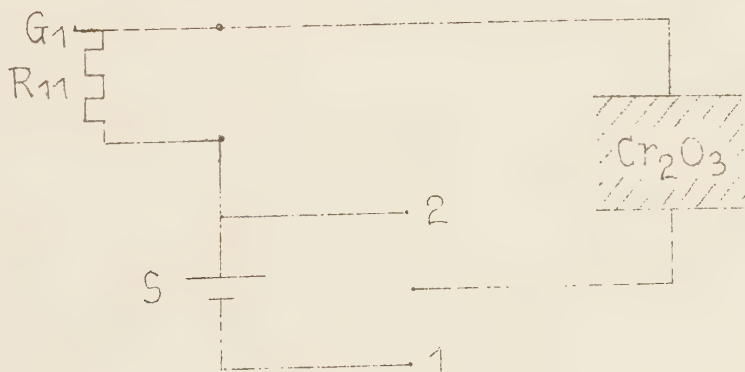


Fig. IV.8

Un interrupteur à deux directions, blindé par un coffret en tôle, met normalement en 1 l'échantillon de Cr_2O_3 en série avec l'électromètre et une source de courant S. Mais à intervalles de temps réguliers (5 minutes environ), la source S est retirée du circuit lorsque l'interrupteur est mis en 2. Nous branchons ainsi la seule résistance de Cr_2O_3 sur l'électromètre.

La déviation observée dans ces conditions sera considérée comme une dérive, qu'on retranchera de la mesure proprement dite.

Cette dérive est faible. Pour des mesures dont la durée est de l'ordre d'une heure, elle n'a jamais dépassé 5 millimètres, pour une déviation totale observée de l'ordre de 250 millimètres.

IV.2. MESURES

IV.2.A- Préparation de l'échantillon.

Le produit étant en place, le vide est fait sous la cloche. Un courant est envoyé dans la résistance de chauffage du four, assez intense pour porter l'échantillon à une température comprise entre 120 et 150°C. Nous laissons alors celui-ci à cette température pendant une journée, en améliorant périodiquement le vide. Nous éliminons ainsi totalement la vapeur d'eau qu'avait pu adsorber le sesquioxyde de chrome laissé à l'air libre.

IV.2.B - Vérification de la loi d'Ohm.

IV.2.B.a - A température donnée, nous avons constaté que la

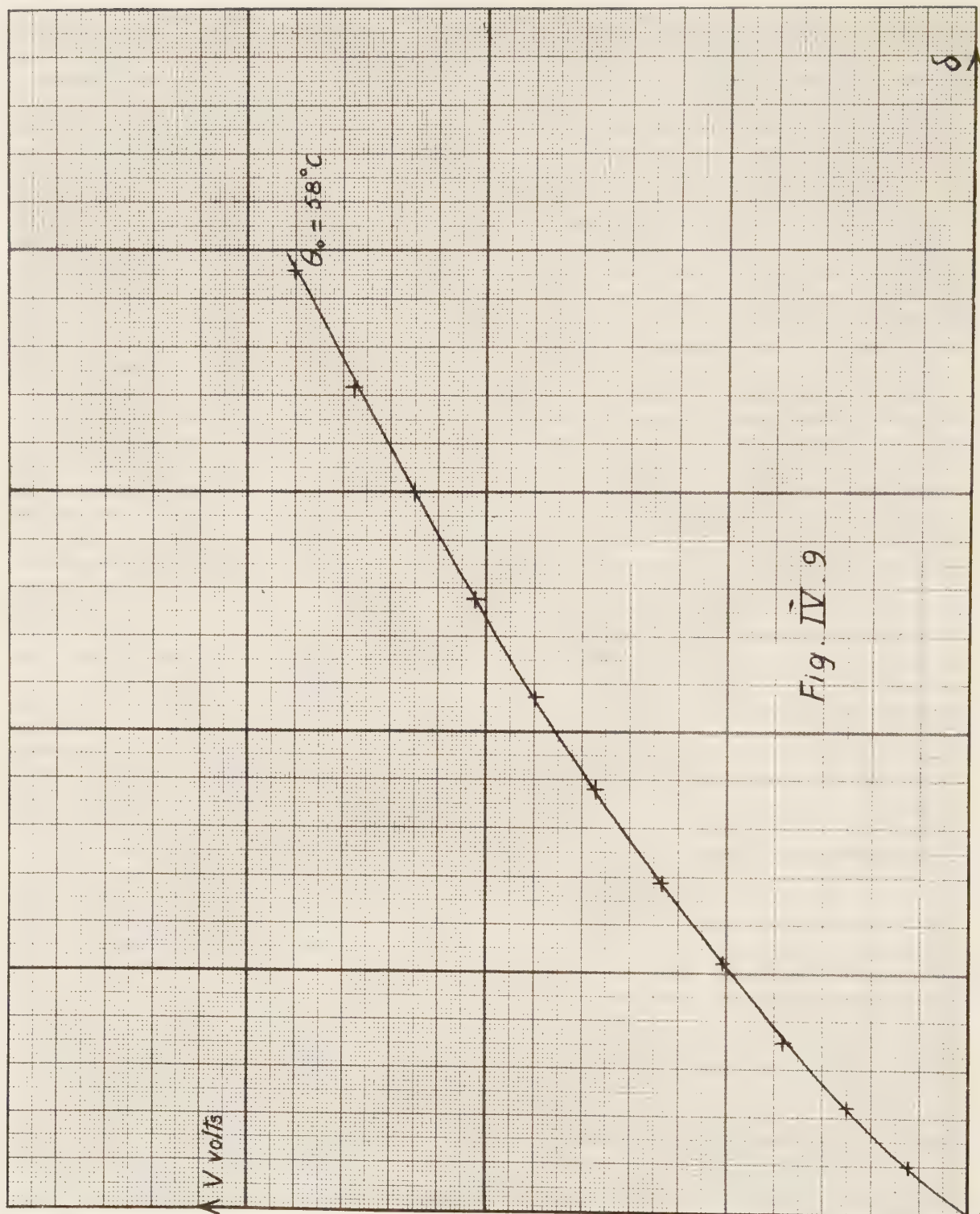


Fig. IV.9

tension aux bornes d'un échantillon n'est pas proportionnelle à l'intensité du courant qui le traverse . Ce phénomène est plus ou moins important suivant les échantillons . La courbe de la figure IV.9 correspond à l'échantillon 8 à 58°C .

Ce résultat peut être prévu :

Nous avons vu que, dans un domaine restreint de température , la résistance peut être mise sous la forme :

$$R = B e^{\frac{\varepsilon}{KT}}$$

où B est une constante caractéristique pour un échantillon et un domaine de température donné .

ε est aussi constant dans un domaine restreint de température .

On peut donc poser :

$$\beta = \frac{\varepsilon}{K} \quad \text{et} \quad R = B e^{\frac{\beta}{T}}$$

Si T_0 est la température absolue de l'échantillon en l'absence de courant, la résistance R_0 de celui-ci sera :

$$R_0 = B e^{\frac{\beta}{T_0}} \quad \text{d'où :} \quad B = R_0 e^{-\frac{\beta}{T_0}}$$

Lorsque le courant passe, l'apport d'énergie électrique provoque une légère augmentation de la température, qui devient :

$$T > T_0$$

$$R = B e^{\frac{\beta}{T}} = R_0 e^{\beta \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0} \right)} \approx R_0 e^{-\frac{\beta}{T_0^2} (T - T_0)}$$

Mais d'autre part, un équilibre thermique s'établit, lorsque l'énergie électrique apportée équilibre l'énergie calorifique perdue par conduction thermique .

D'après la loi de Newton :

$$\frac{dW}{dt} = V \cdot I = K(T - T_0) \quad ; \quad T - T_0 = \frac{V \cdot I}{K} \quad ;$$

donc, pour une tension V et un courant I ,

$$R \simeq R_0 e^{-\frac{\beta}{T_0^2} \cdot \frac{V \cdot I}{K}} = R_0 e^{-\beta' V \cdot I} ,$$

en posant : $\beta' = \frac{\beta}{K \cdot T_0^2}$.

Si nous ne conservons que les deux premiers termes du développement de l'exponentielle :

$$R \simeq R_0 (1 - \beta' V \cdot I) = \frac{V}{I}$$

$$V = R_0 I - \beta' V R_0 I^2 ,$$

$$V (1 + \beta' R_0 I^2) = R_0 I .$$

Soit, en prenant : $\beta'' = \beta' R_0$

$$V = R_0 \frac{I}{1 + \beta'' I^2}$$

Cette fonction est représentée par une courbe ayant l'allure de celle de la figure IV.10

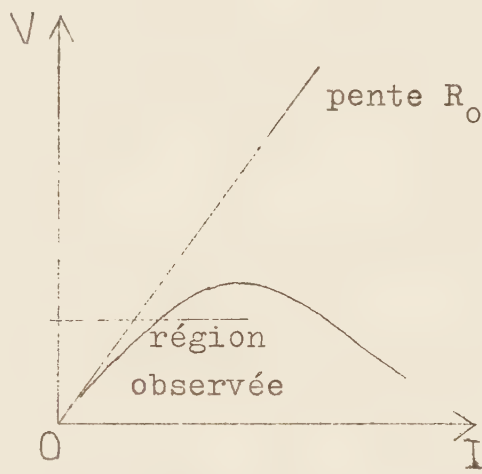


Fig. IV.10

Cette courbe théorique ne correspond au phénomène que dans la région où les approximations faites sont valables : Il faut que I soit assez petit pour qu'on puisse remplacer $e^{-\beta' V I}$ par les deux premiers termes de son développement et aussi pour que T reste voisin de T_0 .

La courbe expérimentale IV.9 confirme ces résultats.

Grâce à la grande sensibilité de l'électromètre, nous avons pu faire nos mesures avec des tensions faibles, généralement de l'ordre de 2 Volts. La valeur de R que nous

mesurons ainsi est donc très voisine de la pente à l'origine, R_0 .

IV.2.B.b - La proportionnalité de la résistance à la longueur de l'échantillon, et la proportionnalité à l'inverse de la section, n'ont pas pu être vérifiées. Un nouveau remplissage conduit en effet, comme au chapitre III, à une valeur différente de la résistance. L'hypothèse qui rendait la vapeur d'eau responsable de cet état de chose est donc insuffisante.

Il nous faut admettre que la résistance d'un échantillon est conditionnée par les contacts entre microcristaux, et entre cristaux et électrodes.

IV.2.C - Variation de la conductivité avec la température:

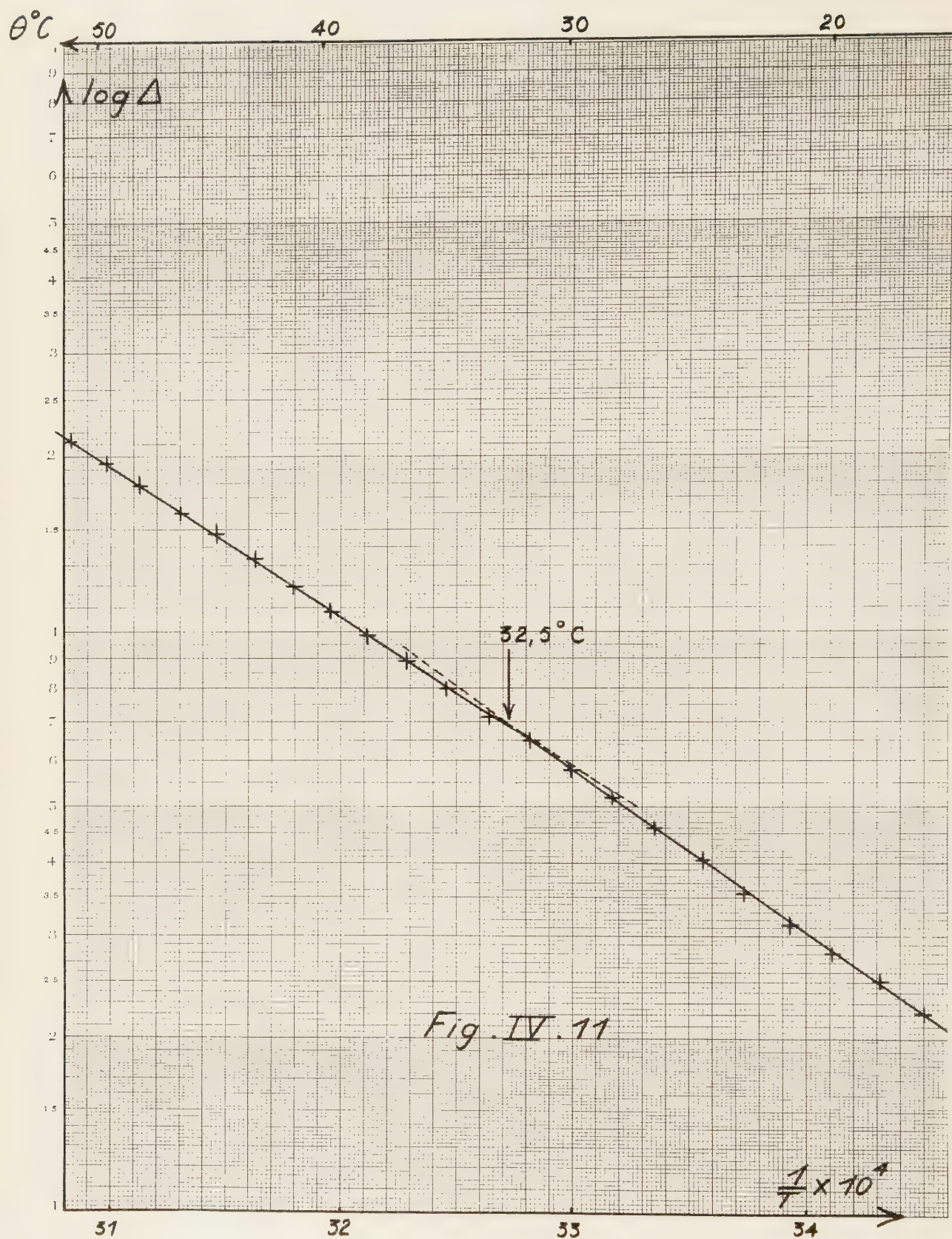
IV.2.C.a - Méthode d'étude :

Pour suivre la variation de la conductivité du sesquioxyde de chrome en fonction de la température, nous avons utilisé le temps comme variable auxiliaire, comme pour les analyses thermiques différentielles (Chapitre II.3).

La f.e.m. du couple BTE-CTE dont une soudure plonge dans le sesquioxyde est mesurée en fonction du temps à l'aide d'un potentiomètre AOIP ref.P₄. Elle est notée sur une courbe $\vartheta = \varphi(t)$.

D'autre part, la déviation du galvanomètre relié à l'électromètre est notée toutes les minutes. Elle fournit une courbe $\delta = f(t)$.

De plus, toutes les cinq minutes, nous mesurons la dérive, qui conduit à une courbe $\delta_0 = g(t)$.



La différence $\Delta = \delta - \delta_0 = F(t)$ est proportionnelle à la conductivité de l'échantillon.

La comparaison des courbes $\Theta = \varphi(t)$ et $\Delta = F(t)$ conduit à la représentation de la déviation du galvanomètre en fonction de la température : $\Delta = G(\Theta)$, déviation proportionnelle à la variation de la conductivité en fonction de la température.

IV.2.C.b - Point de transition .

Nous avons encore représenté les valeurs de $\log \Delta$ en fonction de $\frac{1}{T}$, T étant la température absolue. Nous devons obtenir une droite si la loi

$$\sigma = A e^{-\frac{\xi}{KT}}$$

est applicable.

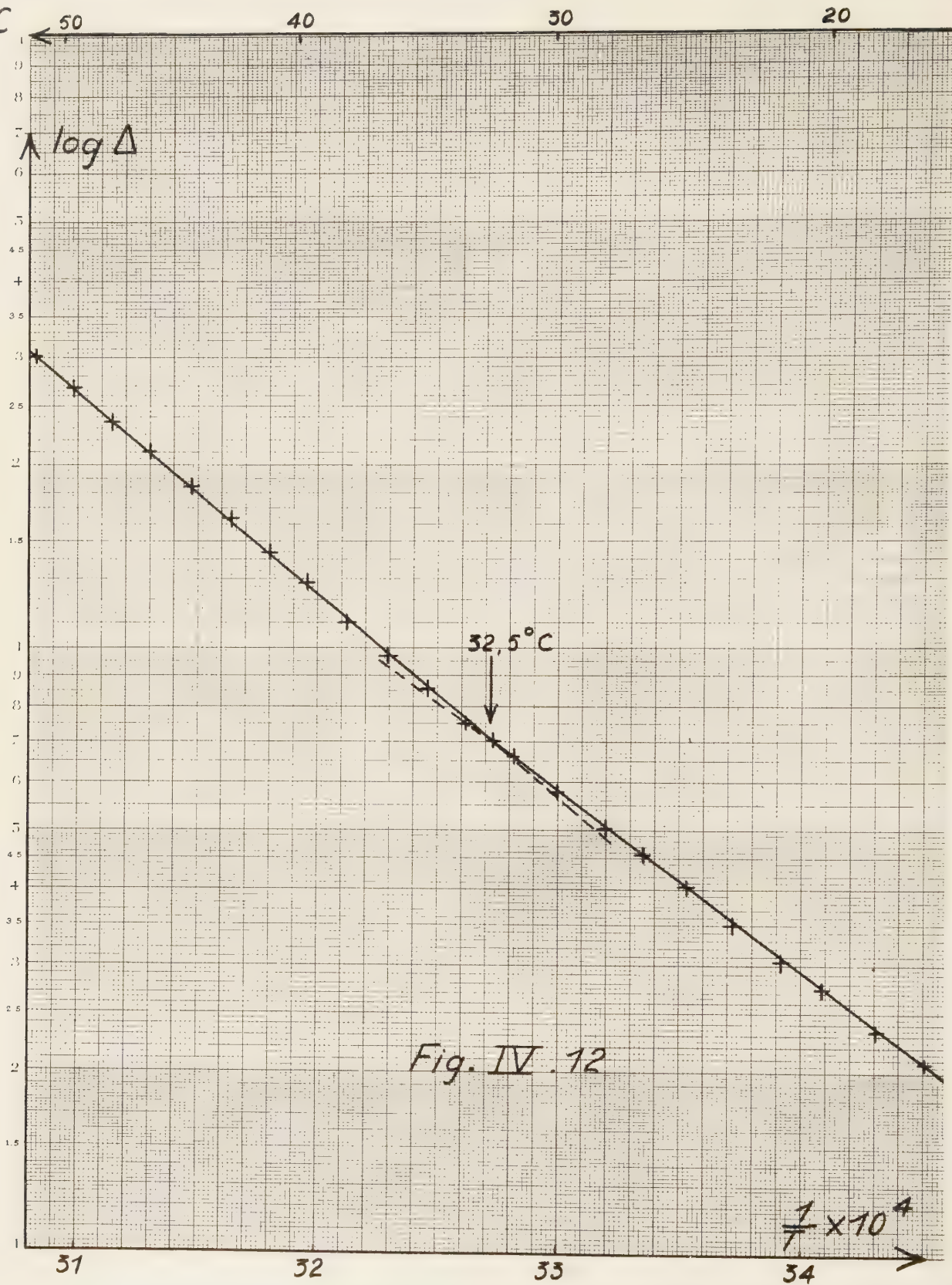
Pour plus de 100 mesures, les courbes obtenues, pour tous les échantillons considérés, sont formées de deux portions rectilignes, de pente négative, se coupant à une température de $(32,5 \pm 0,5)^\circ\text{C}$.

Cette température concorde avec celle des anomalies de chaleur spécifique et de dilatation.

ξ prend donc deux valeurs différentes de part et d'autre du point de transition de $32,5^\circ\text{C}$. Cette variation de ξ est généralement une diminution, comme sur la figure IV.11, correspondant à l'échantillon 1. L'amplitude en est très variable, même pour un échantillon déterminé. Elle passe de 0,03 à 0,08 eV.

Exceptionnellement nous avons obtenu une augmentation de ξ , avec les seuls échantillons 9 et 10 immédiatement après

$\theta^{\circ}\text{C}$



leur pulvérisation à l'air libre. La courbe IV.12 correspond à l'échantillon 9 dans de telles conditions. Nous pensons que ces produits, qui ont été fondus en atmosphère gazeuse d'oxygène ou d'hydrogène, ne sont plus en équilibre après pulvérisation à l'air, et se comportent de façon anormale au point de vue de la conductivité.

Après quelques jours, les poudres 9 et 10 se comportent comme toutes les autres, et donnent une diminution de ϵ lors du passage au point de transition de 32,5°C.

IV.2.C.c - Valeurs de ϵ .

Echantillon	ϵ_1 eV		ϵ_2 eV	
	minimum	maximum	minimum	maximum
1	0,46	0,77	0,43	0,69
2	0,54	0,60	0,51	0,55
3	0,58	0,72	0,54	0,64
4	0,51	0,62	0,48	0,59
5	0,52	0,56	0,48	0,53
6	0,54	0,63	0,51	0,58
7	0,43	0,57	0,40	0,53
8	0,51	0,62	0,47	0,58
9	0,50	0,55	0,46	0,56
10	0,45	0,57	0,44	0,56

TABLEAU IV. A -

Les deux valeurs de ϵ sont assez fortement variables.

Elles changent à chaque remplissage. Elles sont modifiées par le rythme de chauffage de la résistance. Même avec un échantillon unique, observé à plusieurs jours d'intervalle, nous avons obtenu des valeurs de ϵ différentes. Les valeurs extrêmes de ϵ_1 et ϵ_2 obtenues pour les divers échantillons sont rassemblées dans le tableau IV.A.

Pour l'ensemble de ces mesures, nous avons observé des valeurs de ϵ comprises entre 0,4 et 0,8 eV. 75% d'entre elles, cependant sont comprises entre 0,5 et 0,6 eV. Cet intervalle comprend la valeur 0,55 eV calculée par GREGORY et MOORBATH (31) à partir de la mesure par COOK (32) de l'énergie de diffusion de Cr_2O_3 , au dessous de la température de TAMMANN, par la méthode de HAHN utilisant les traceurs radioactifs.

Ce résultat est aussi en accord avec nos mesures faites à l'air libre (chapitre III.5) qui ont conduit, pour les basses températures à une valeur de ϵ de $0,53 \pm 0,07$ eV .

IV.2.C.d. - Valeurs de A.

Le facteur A varie considérablement suivant les mesures. Le même produit nous a donné des valeurs de A comprises entre 0,1 et 2000 $\Omega\text{m}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$. Nous n'avons rien pu déduire de cette grandeur.

On peut penser que la valeur de la résistance d'un produit pour une température donnée et une tension appliquée donnée varie non seulement avec l'état de pureté du produit, mais avec le degré de broyage des cristaux et l'état de compression de la poudre.

IV.2.C.e - Expériences en atmosphères gazeuses sèches .

Nous avons introduit divers gaz au contact de l'échantillon de sesquioxyde de chrome . Nous desséchons ces gaz en les faisant passer à travers un tube contenant de l'anhydride phosphorique sur une longueur de 50 cm.

Nous avons utilisé de l'air, de l'oxygène industriel, de l'hydrogène industriel, de l'azote obtenu par évaporation à la température ordinaire d'azote liquide .

Les différences avec les mesures sous vide sont faibles . La variation de ϵ après remplissage de la cloche par un gaz peut atteindre 10 % . Elle n'est pas supérieure à celle qu'on observe en changeant d'échantillon, ou en mesurant un échantillon deux fois à quelques jours d'intervalle .

Le régime de chauffage doit être modifié après introduction du gaz, puisque l'atmosphère gazeuse qui entoure alors l'échantillon diminue fortement son isolement thermique . Cela suffit à justifier les variations observées .

IV.3. CONCLUSION .

Nous vérifions donc, après élimination de la vapeur d'eau qui masquait les phénomènes, que la courbe de conductivité en fonction de la température permet de mettre en évidence le point de transition de $32,5^{\circ}\text{C}$ observé par les procédés thermiques [7,8]. Mais la complexité des résultats obtenus pour la valeur de l'énergie d'activation révèle dans le mécanisme de la conduction la

superposition de plusieurs phénomènes .

Aux températures considérées ici, l'origine de la conductivité peut résider non seulement dans les défauts de réseau d'ordre stoechiométrique, variables d'un échantillon à l'autre suivant le mode de préparation, mais aussi dans l'existence d'impuretés chimiques certainement présentes dans quelques échantillons.

De plus, l'influence de l'état physique du produit, de la pression des électrodes, fait supposer que la conductivité superficielle joue un rôle important .[33] .

Nous avons donc cherché ci-après à préciser le comportement du sesquioxyde de chrome en étendant les mesures à des températures beaucoup plus élevées .

CHAPITRE V : MESURES DE CONDUCTIVITE ELECTRIQUE

A HAUTE TEMPERATURE .

V.1- APPAREIL :

Nous avons réalisé un nouvel appareil, pouvant supporter des températures de l'ordre de 1400°C , et assez petit pour pénétrer dans un tube de quartz de 35 mm de diamètre intérieur. Ce tube a 65 cm de longueur; il est fermé à une extrémité, et l'on peut y faire le vide ou y introduire des atmosphères contrôlées. Pour chauffer ce tube, le fond en peut être introduit sur 25 cm dans un four à moufle horizontal, où la température sera portée à 1350°C environ.

V.1.A. Métaux utilisés:

L'appareil est destiné à fonctionner, au cours de certaines expériences, à 1350°C en atmosphère d'oxygène à la pression atmosphérique. Pour construire la partie " chaude " du montage, qui entoure l'échantillon et se trouvera au fond du tube de quartz, à l'intérieur du moufle du four, il nous a donc fallu utiliser un métal inoxydable à haute température.

Ce métal est le Nicral D fabriqué par les aciéries d'IMPHY. C'est un alliage à base de fer, de nickel et de chrome. Il titre environ 25% de chrome et 20% de nickel. Un certain nombre d'additions contribuent à lui donner une excellente résistance à l'oxydation à chaud. Il peut être travaillé au tour, percé, taraudé, fileté avec des outils classiques en acier.

Le fabricant indique comme limite supérieure d'utilisation

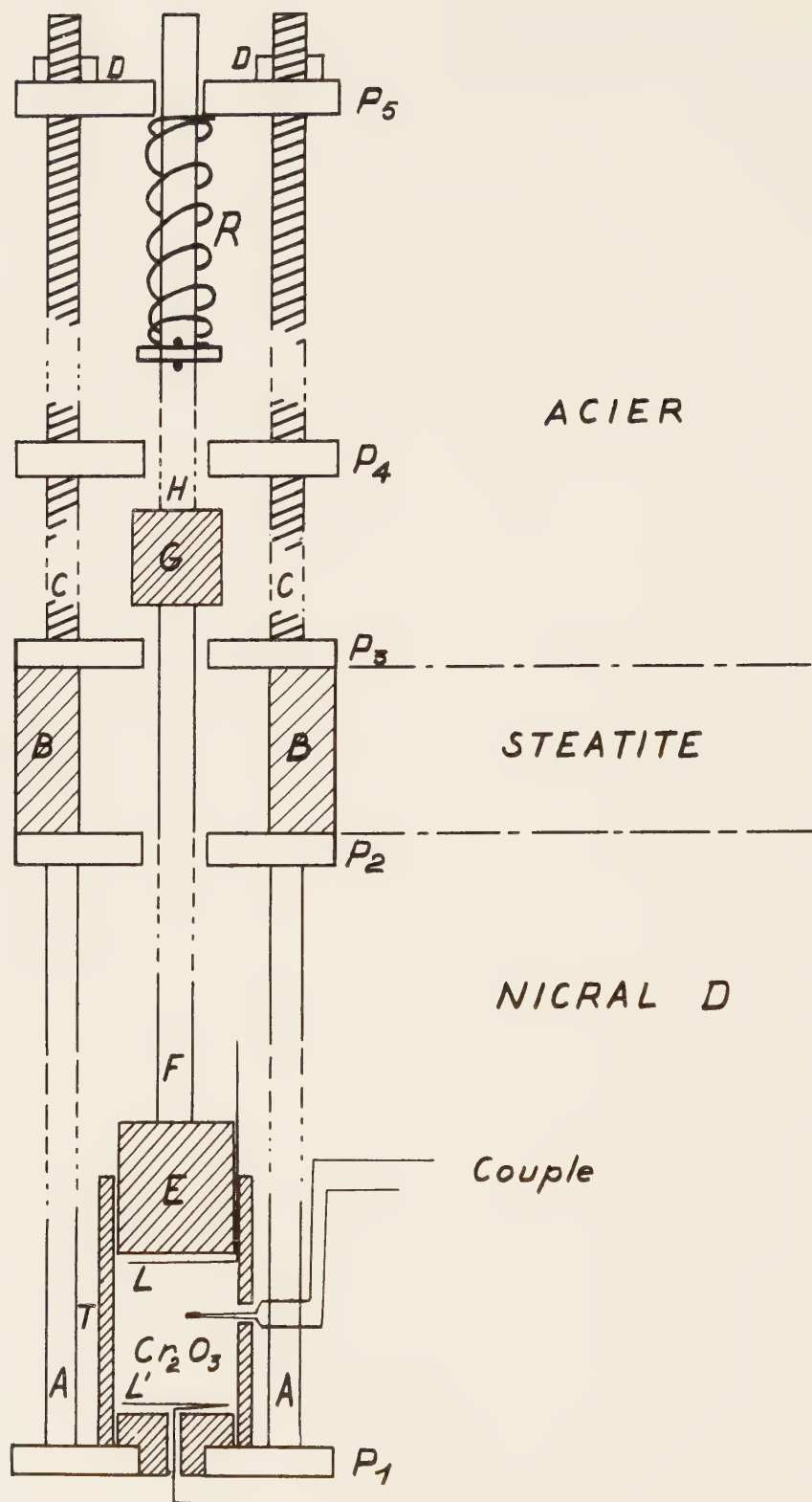


Fig. V.1

la température de 1150°C . La partie "chaude" de l'appareil n'ayant pas besoin d'être démontée, nous avons pu utiliser celui-ci jusqu'à 1350°C , l'oxydation étant dans ces conditions restée très superficielle.

La partie supérieure, partie "froide", séparée de la précédente par de longs isolateurs en stéatite, est simplement construite en acier.

V.I.B - Description de l'appareil. (Figure V.I.)

Le sesquioxyde de chrome est comprimé dans un tube de quartz T, de 12 mm de diamètre intérieur (environ 1 cm^2 de section), entre deux électrodes de platine L et L', soudées électriquement à des fils de platine isolés par des tubes de quartz.

L'électrode L' s'appuie, par l'intermédiaire d'un isolateur en stéatite, sur une première platine de Nicral D (P_1). Cette platine P_1 est reliée à une deuxième platine P_2 , également en Nicral, par trois tiges de Nicral de 5 mm de diamètre et 200 mm de longueur (A).

La platine P_2 est reliée par trois bâtonnets de stéatite de 10 mm de diamètre et de 60 mm de longueur (B) à une platine d'acier P_3 dans laquelle sont fixées trois tiges filetées en acier (C). Celles-ci sont tenues en place par la platine d'acier P_4 , et retiennent par trois écrous (D) la platine P_5 qui sert d'appui à un fort ressort d'acier R.

L'électrode L, qui comprime le sesquioxyde, est poussée, par l'intermédiaire d'un bâtonnet de stéatite E, par une tige

de Nicral F de 5 mm de diamètre et 220 mm de longueur. F elle-même est poussée, par l'intermédiaire d'un autre bâtonnet de stéatite G, par une tige d'acier H de 6 mm de diamètre qui passe au milieu du ressort R, et à laquelle ce ressort est fixé.

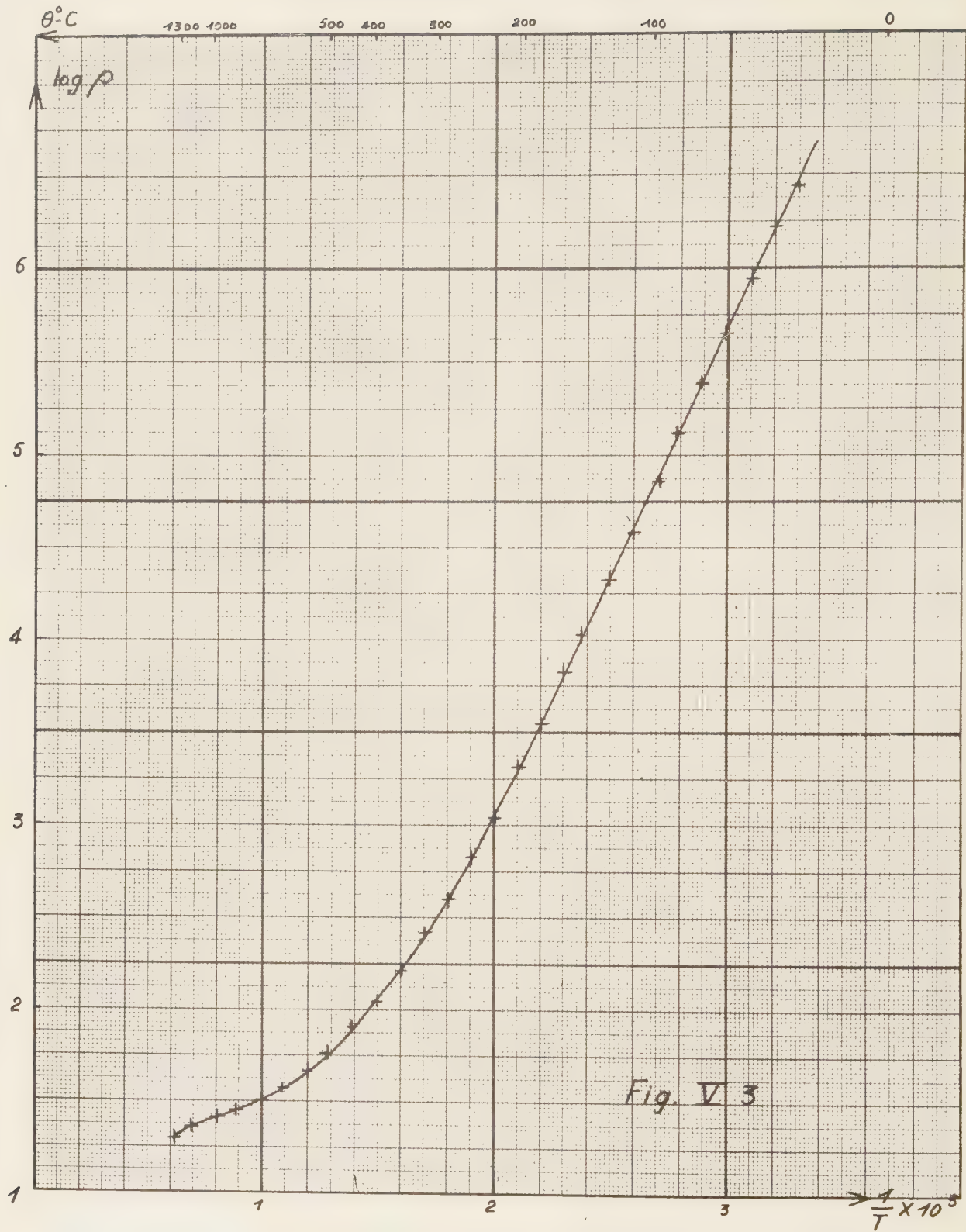
La compression est obtenue en vissant les écrous D. Ceux-ci poussent la platine P_5 qui comprime le ressort R, fixé au piston central formé des tiges F et H.

La température est mesurée par un couple platine / platine rhodié dont une soudure est introduite dans le sesquioxyde par un trou percé dans la paroi latérale du tube de quartz T. Ce couple est relié à un potentiomètre pour couples A.O.I.P.Ref. P_4 qui en mesure la f.e.m.

V.1.C- Appareils de mesure :

La résistance du sesquioxyde de chrome décroît très rapidement quand la température augmente. Même lorsqu'on branche entre L et L' une source de faible f.e.m. (nous avons choisi un accumulateur au plomb de 2 Volts), le courant à travers la pastille de Cr_2O_3 est rapidement assez important pour que l'emploi de la lampe électromètre ne soit plus nécessaire. Dès que la température est de l'ordre de $50^{\circ}C$, nous avons pu utiliser comme ampèremètre en courant continu un multimesureur E.R.I.C. LEMOUZY. Lorsqu'elle atteint $250^{\circ}C$ environ, un simple milli-ampèremètre, qu'on shunte lorsque sa sensibilité devient trop forte, est suffisant.

Dans tous les cas, ces appareils ont été étalonnés directement en ampères, à l'aide d'un montage potentiométrique.



V.2 - MESURES :

V.2.A.- Frittage de la poudre :

Les premières mesures faites avec l'appareil précédent nous ont donné des résultats incohérents, car de brusques variations de résistance se produisaient à température indéterminée. Sous l'effet de la dilatation, l'état de compression de la poudre était modifié de façon imprévisible, ce qui provoquait ces changements de résistance.

Nous avons dû, pour obtenir des résultats cohérents, fritter la poudre dans le montage, en la maintenant pendant une dizaine d'heures à 1350°C.

Pour mieux assurer le contact avec les électrodes de

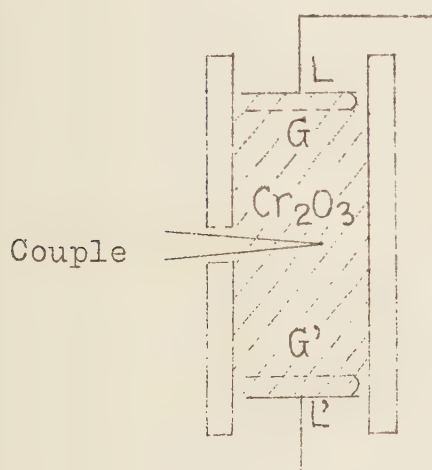


Fig. V.2

platine L et L', nous avons soudé électriquement à chacune de celles-ci une sorte de galette tressée en fil de platine fin, G et G'. Au démontage, nous avons constaté que ces galettes de fil étaient prises dans la masse du bâtonnet que donne la poudre après frittage. Le montage de l'expérience a alors l'allure représentée sur la figure V.2.

V.2.B- Mode opératoire :

Le four à moufle contenant le montage est alimenté à travers plusieurs rhéostats, dont nous avons fait décroître progressivement la résistance. La température de l'échantillon

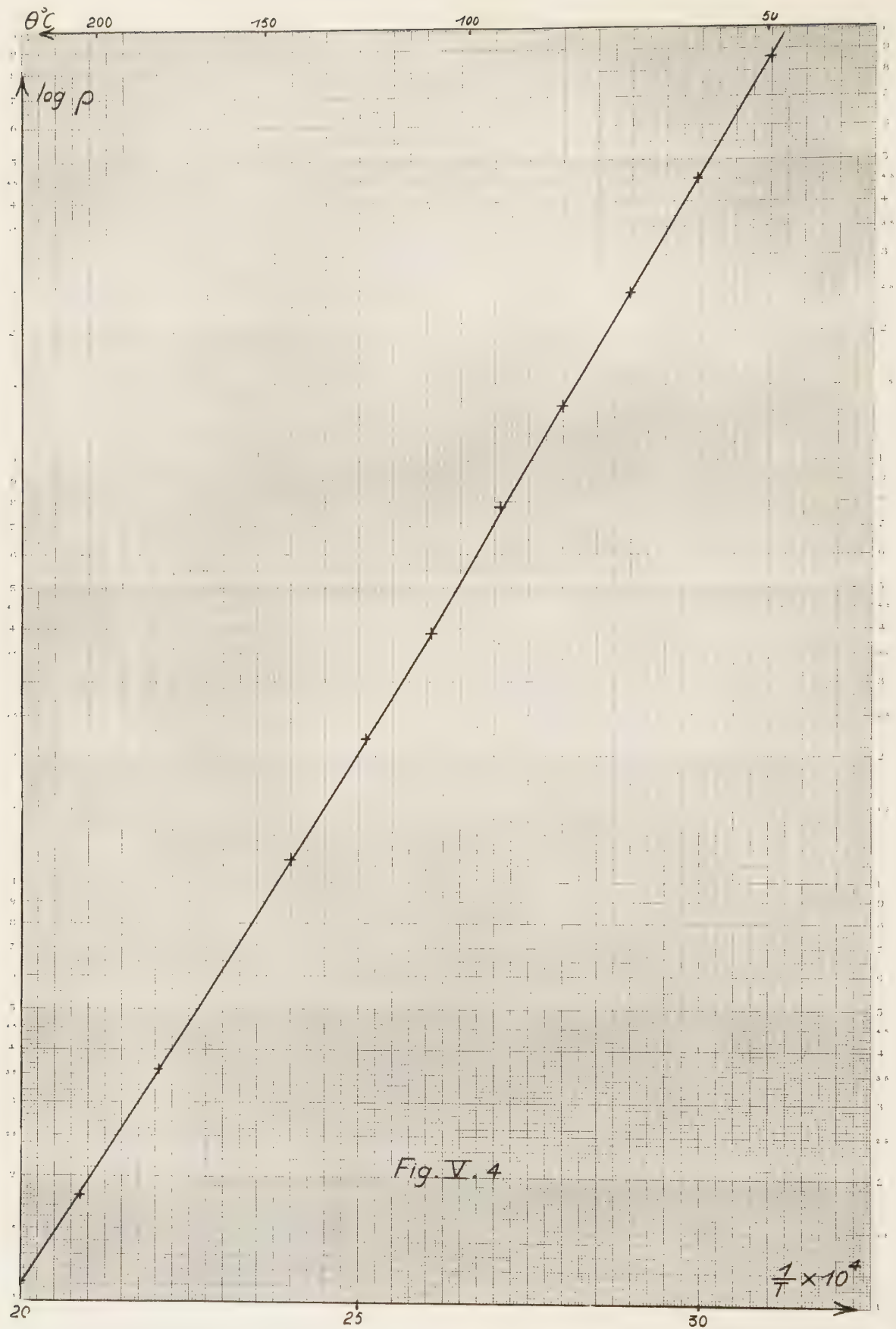


Fig. V. 4

a ainsi été élevée régulièrement de la température ordinaire à 1350°C.

L'allure du chauffage a été réglée de façon à atteindre le maximum de température en un temps de l'ordre de 12 heures, ce qui correspond à un chauffage voisin de 2° à la minute.

La résistance a été également mesurée à température décroissante. Nous avons alors réglé le courant du four à des valeurs de plus en plus basses, de façon que le refroidissement dure sensiblement aussi longtemps que le chauffage.

Une mesure complète, chauffage et refroidissement, nécessite donc 24 heures environ.

Il n'a pas été utile de prendre le temps comme variable auxiliaire. Nous avons simplement noté le courant qui passe dans l'échantillon, à une température donnée, lorsqu'on applique aux bornes de celui-ci une f.e.m. connue (2 Volts).

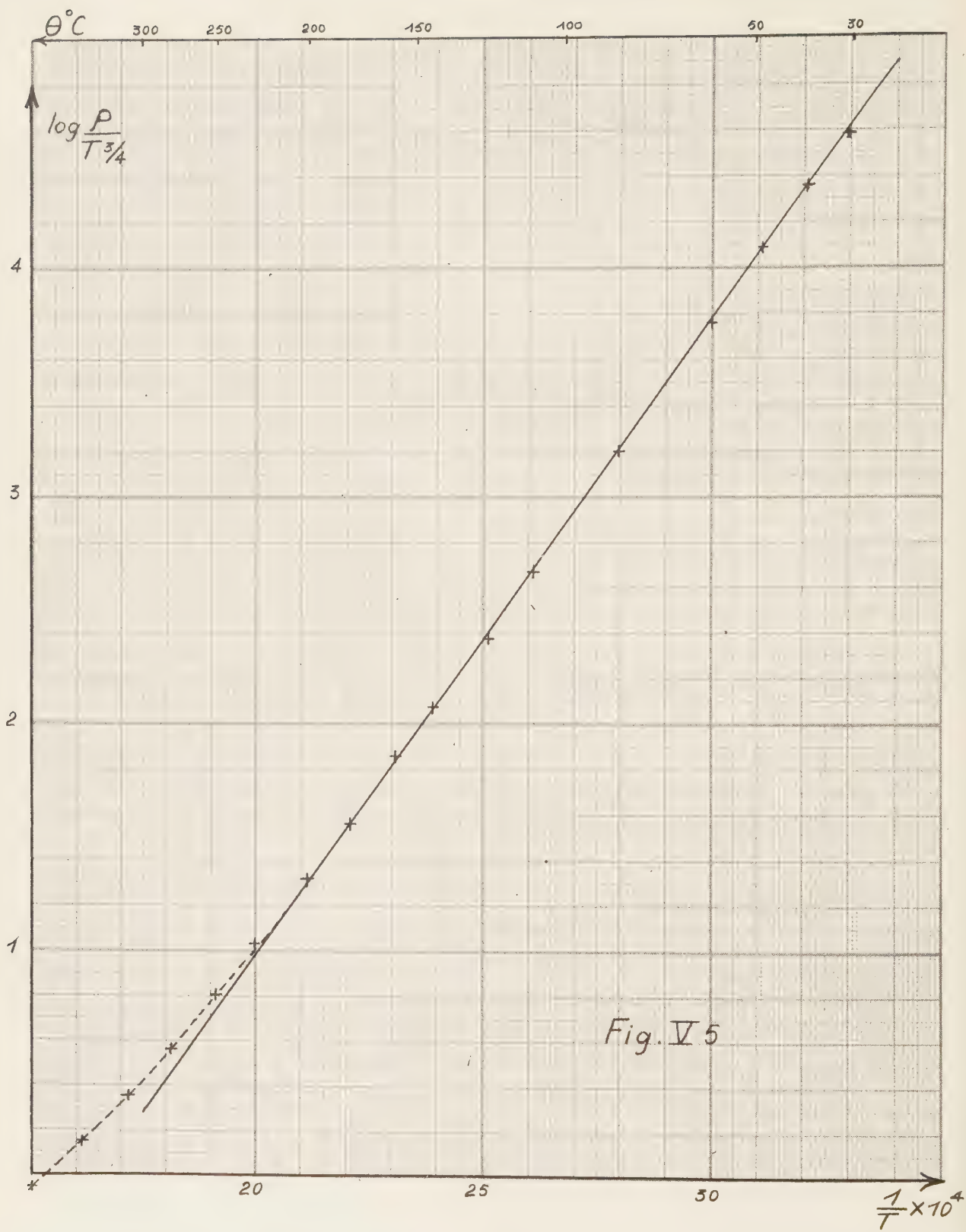
Il est inutile de faire une correction de polarisation, celle-ci ayant totalement disparu à partir de 50°C pour la f.e.m. utilisée.

V.3- RESULTATS :

V.3.A- Mesures sous vide :

Les deux ou trois premières mesures faites avec un échantillon donné présentent un phénomène d'hystérèse que nous examinerons plus loin (V.3.A.c). Mais après plusieurs chauffages, les phénomènes finissent par être très sensiblement reproductibles pour un échantillon donné, au chauffage comme au refroidissement.

Les courbes donnant le logarithme de la résistivité ρ en



fonction de $\frac{1}{T}$ ont l'allure de la figure V.3, réalisée avec l'échantillon 1 au cinquième chauffage.

Cette courbe peut être divisée en plusieurs parties suivant le domaine de température considéré .

V.3.A.a - Températures entre 30 et 250°C environ :

La courbe $\log \rho = f(\frac{1}{T})$ est très sensiblement une droite (Fig.V.4), présentant seulement une légère concavité vers le haut. La résistivité obéit donc sensiblement à la formule classique:

$$\rho = B e^{\frac{\epsilon}{KT}}$$

WILSON (26) a montré que le terme B dépend de la température, et qu'on ne peut le considérer comme constant que dans un domaine restreint de température. Il a établi la formule plus complète:

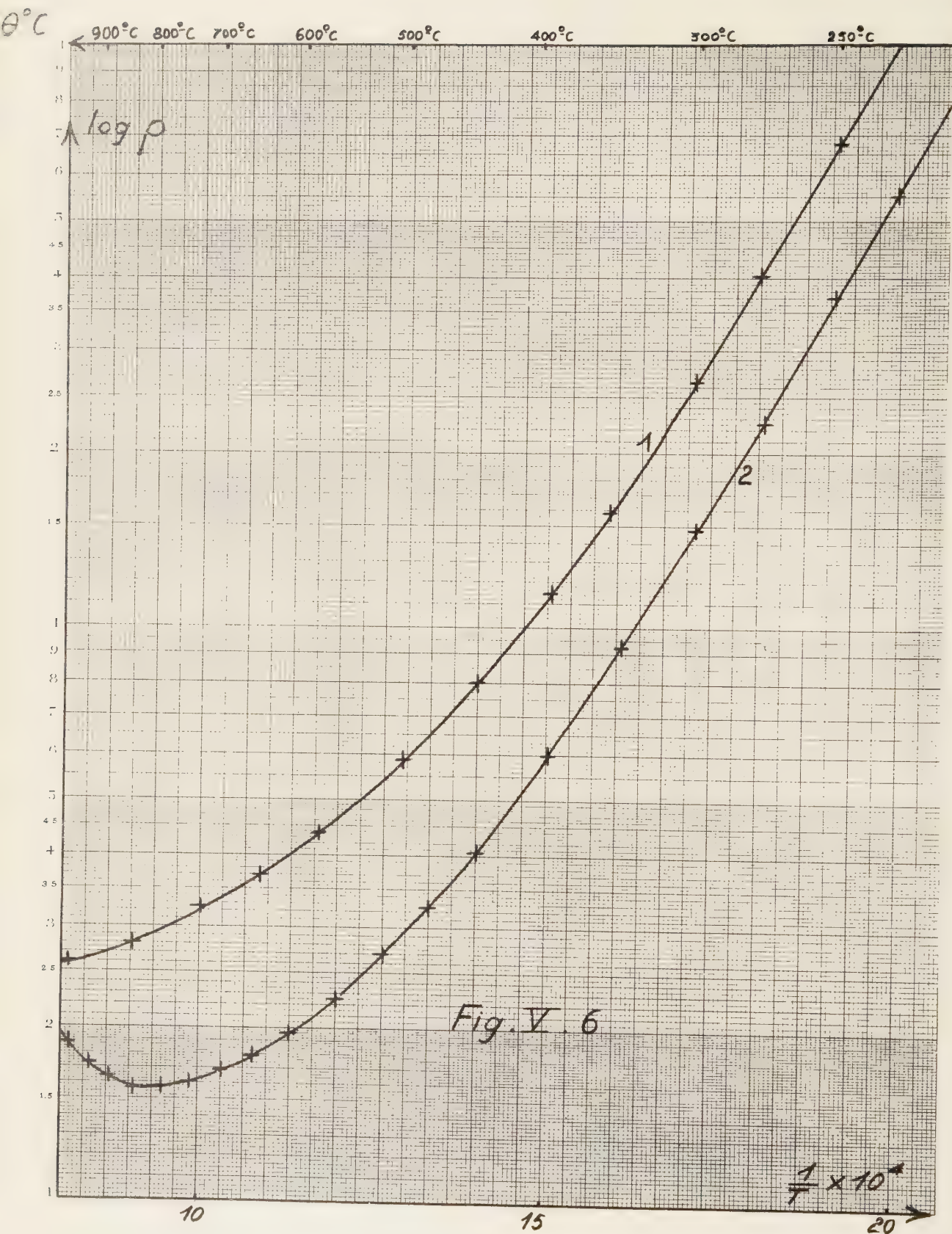
$$\rho = \rho_0 T^{\frac{3}{4}} \cdot e^{\frac{\epsilon}{KT}}$$

Nous avons représenté sur la figure V.5 la courbe $\log \frac{\rho}{T^{\frac{3}{4}}}$

en fonction de $\frac{1}{T}$. Nous constatons qu'elle est remarquablement droite jusqu'à environ 250°C. La loi précédente est donc bien vérifiée de 30 à 250°C.

Ce résultat a été observé sur l'oxyde de Titane IV par HENISCH. La loi précédente était également bien vérifiée pour cet oxyde jusque vers 250°C (34).

L'énergie d'activation ϵ dans ce domaine de température est donc bien constante pour un échantillon donné. Elle varie même assez peu d'un échantillon à l'autre, surtout pour les échantil-
-lons



fondus (N° 8,9,10). Pour ces trois échantillons nous avons trouvé des énergies d'activation variant entre 0,45 et 0,55eV. Pour tous les échantillons dont nous disposons, nous avons trouvé des valeurs de ϵ entre 0,4 et 0,7 eV.

Le terme B, par contre, est encore très différent suivant les produits. Nous avons seulement remarqué qu'il diminue fortement, pour un produit donné, lorsque celui-ci a été fritté. Le rapport entre les valeurs de B avant et après frittage est généralement de l'ordre de 100.

Il est probable que les contacts entre grains microcristallins sont très améliorés par le frittage, ce qui a pour effet de réduire la résistance dans un rapport important.

V.3.A.b - Températures moyennes (de 250 à 950°C environ).

La courbure de la courbe $\log \rho = f(\frac{1}{T})$ s'accroît de plus en plus (Courbe 1 de la figure V.6), la résistivité tendant à devenir constante lorsque la température s'élève. Par exemple, la courbe représentée voit sa pente passer de 0,5 à 0,1 eV entre 250 et 950°C.

En augmentant la température, nous sommes vraisemblablement arrivés à un stade où tous les atomes d'impureté qui provoquent la conductivité sont ionisés, et où il n'y a par suite plus d'accroissement du nombre des porteurs de charge. La conductivité ne croît plus que par suite de l'augmentation de la mobilité de ces porteurs avec la température.

En fait même, à cause de la diffusion par les vibrations du réseau, la conductivité peut finir par décroître lorsque la

$\theta^{\circ}\text{C}$

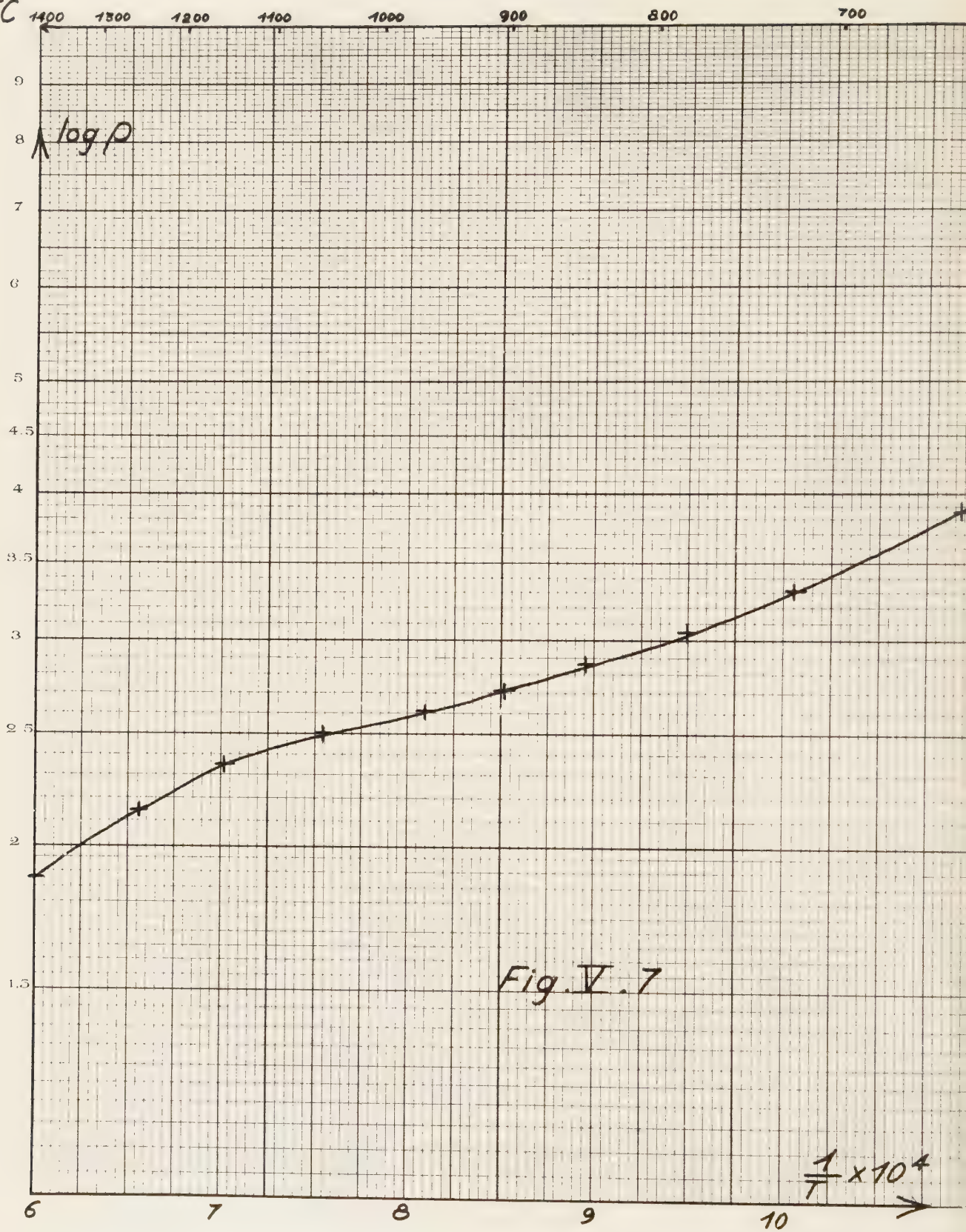


Fig. V. 7

température augmente, comme dans un métal.

Ce dernier phénomène a été observé avec certains échantillons. La courbe 2 de la figure V.6 par exemple a été réalisée avec l'échantillon n° 2.

V.3.A.c.- Hautes températures (de 950 à 1350°C environ).

A partir d'une température voisine de 950°C, mais variable d'une mesure à l'autre, la courbe $\text{Log } \rho = f\left(-\frac{1}{T}\right)$ présente à nouveau une pente croissante (fig.V.7).

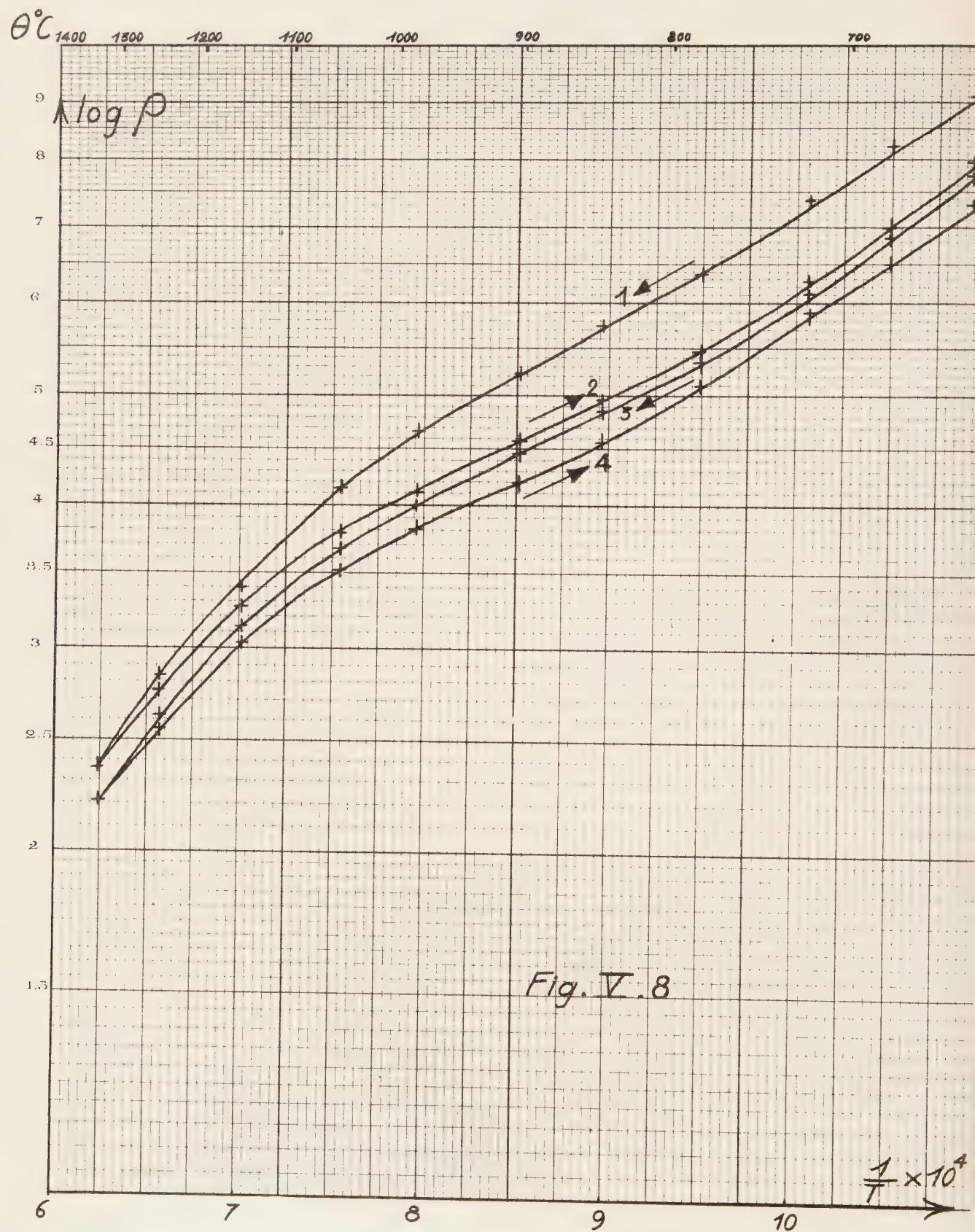
Il est vraisemblable que commence alors à se manifester la conductibilité propre du cristal (conductibilité intrinsèque).

Dans ce domaine de température, nous avons constaté au cours des premiers chauffages une certaine hystérèse. Les courbes de la figure V.8 ont été réalisées au cours du premier et du deuxième chauffage de l'échantillon n°10.

Pendant le premier refroidissement (courbe 2), les valeurs de la résistivité sont, pour une température donnée, nettement inférieures à ce qu'elles étaient au chauffage précédent (courbe 1).

Si nous recommençons à chauffer (courbe 3), la courbe est très voisine de la courbe 2. Nous retrouvons presque les valeurs de la résistivité atteintes lors du refroidissement précédent.

Le refroidissement suivant (courbe 4) donne une courbe qui est encore au-dessous de la courbe de chauffage 3 correspondante, mais beaucoup moins que la première fois. L'hystérèse est bien moins forte au deuxième chauffage.



Un troisième chauffage ne donne plus qu'une très faible hystérèse, et au quatrième chauffage, nous obtenons une courbe analogue à celle de la figure V.7 sensiblement reproductible.

Ce phénomène est certainement dû à un complément de frittage qui se produit lorsqu'on chauffe l'échantillon à 1350°C , température à laquelle a été réalisé le frittage initial. Bien que lors de ce frittage la température ait été maintenue à cette valeur élevée pendant une dizaine d'heures, on peut penser qu'un nouveau chauffage, ramenant lentement la température à cette valeur, produit un frittage plus poussé. Celui-ci assurant les contacts entre grains, provoque une diminution générale de la résistance, et par suite un décalage vers les faibles résistances de la courbe tout entière.

Cette hypothèse est confirmée par les deux faits suivants:
a) nous avons pu diminuer, sans l'annuler complètement, ce phénomène d'hystérèse, en prolongeant durant 24 heures le frittage préliminaire;

b) Lorsque la mesure de résistance est arrêtée à une température où le frittage ne se fait pas encore sentir notablement - vers 1000°C par exemple - le phénomène d'hystérèse lors du refroidissement est pratiquement nul.

De plus, ce frittage ne semble pas durable. Si l'on abandonne pendant un temps long (un mois) un échantillon qui ne présente plus d'hystérèse, on constate que sa résistance augmente spontanément, et il présente à nouveau de l'hystérèse pendant les premiers chauffages.

Le frittage crée certainement des tensions dans le réseau

cristallin, qui disparaissent lentement à la température ordinaire, la poudre revenant à un état voisin de celui qu'elle avait avant frittage.

V.3.B - Mesures en atmosphères gazeuses:

Nous avons introduit dans le tube de quartz successivement de l'air sec à la pression atmosphérique, de l'oxygène sec, de l'hydrogène sec. Pour maintenir ces gaz à la pression atmosphérique, malgré la forte dilatation due au chauffage du tube, nous avons réuni ce tube à un sac à gaz en caoutchouc contenant un peu du gaz en expérience.

Les courbes obtenues dans ces conditions sont sensiblement identiques aux courbes obtenues sous vide.

Ceci est en accord avec les mesures de HAUFFE et BLOCK (12) qui ont montré que la conductivité du sesquioxyde de chrome dépendait très peu de la pression d'oxygène.

V.4 - CONCLUSION :

Nous avons maintenant l'allure de la variation de résistivité dans les divers domaines de température. Il nous reste à connaître, pour pouvoir étudier le mécanisme de la conductivité, le signe des porteurs de charge qui produisent cette dernière.

Nous avons donc été conduit à entreprendre ci-après des mesures de pouvoir thermo-électrique.

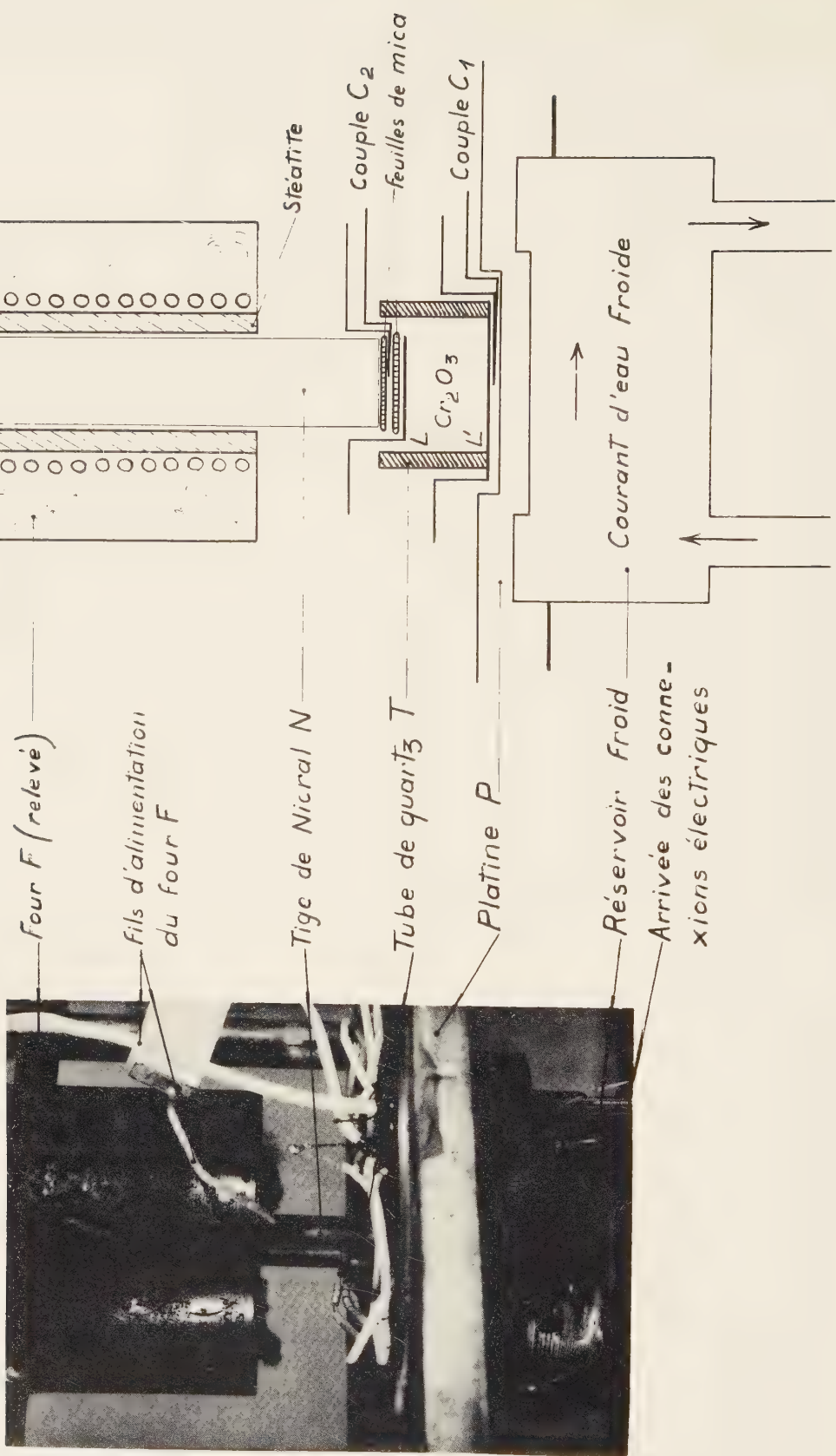


Fig. VI. 1

CHAPITRE VI : MESURE DU POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE .

Les mesures de pouvoir thermo-électrique doivent être faites à l'abri de l'humidité atmosphérique. Nous avons donc construit un appareil permettant cette mesure sous vide ou en atmosphère contrôlée.

La conception de cet appareil est voisine de celle de l'appareil utilisé au chapitre IV.

VI.1 - APPAREIL : (Fig.VI.1 et VI.2)

VI.1.A. Description :

Le sesquioxyde de chrome est contenu dans un tube de quartz T de 12 mm de diamètre et 15 mm de longueur. Il est placé entre deux électrodes de platine, L et L'.

L'électrode L' (électrode froide) est placée dans une cavité creusée dans la platine P de l'appareil. Au fond de cette cavité est soudé un couple cuivre-constantan C_1 qui donne la température θ_0 de l'électrode froide. L'électrode L' est isolée électriquement de la platine et du couple C_1 par une couche de gomme laque qui recouvre le fond de la cavité.

La température de cette électrode sera maintenue aussi basse que possible. Dans ce but, un réservoir étanche en laiton est soudé sous la platine P; il porte deux ajutages pour l'arrivée et le départ d'un courant d'eau à la pression où elle est fournie par le réseau de distribution. L'ajutage d'arrivée étant placé au fond du réservoir, le courant d'eau lave constamment le fond de la platine P, au niveau de la cavité qui contient L'. L'épaisseur de la platine est réduite à cet endroit

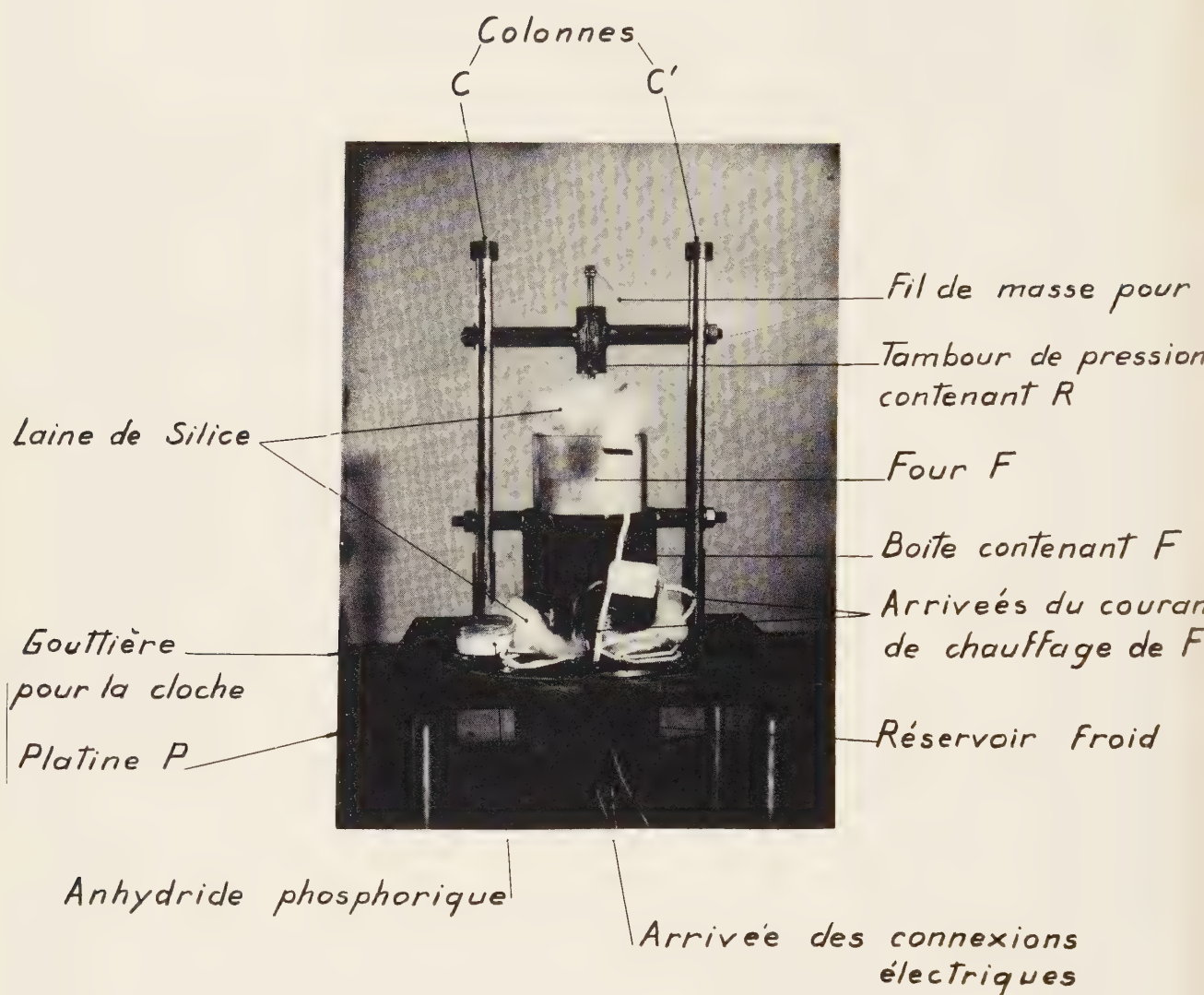


Fig. VI. 2

à 2 mm. Le courant d'eau est assez violent pour maintenir une température θ_0 , mesurée à l'aide du couple C_1 , assez basse. θ_0 n'a jamais dépassé 50°C au cours des mesures, même pour une température de l'électrode chaude L voisine de 1000°C.

L'électrode L (électrode chaude) repose sur la pastille de Cr_2O_3 . Elle est isolée par une feuille de mica très fine d'un thermo-couple chromel-alumel C_2 , qui mesure sa température θ , et d'une tige de Nicral D de 10 cm de longueur (N), qui pénètre dans le tube de quartz T. Cette tige de Nicral N apporte la chaleur nécessaire pour chauffer l'électrode L.

La tige N est elle-même chauffée par un manchon de stéatite qu'elle traverse, et sur lequel est enroulée une résistance de constantan servant au chauffage. Un matelas de laine de silice entoure le manchon de stéatite, et empêche les pertes de chaleur par rayonnement. L'ensemble est contenu dans un tube de verre de grand diamètre (6 cm), constituant un four F qui peut être déplacé verticalement le long de la tige N. Pour cela, le four F est contenu dans une boîte de fer dont le fond est évidé, et qui peut être fixée à hauteur variable sur deux colonnes verticales C et C', vissées dans la platine P (Fig. VI.2). Pour le remplissage, le four F est remonté. Au moment des mesures, il est abaissé le plus près possible de l'électrode L. Un matelas de laine de silice sépare F de la platine P, et protège celle-ci du rayonnement du four.

Le contact entre la pastille de Cr_2O_3 et les électrodes est assuré par un ressort R contenu dans un tambour. Ce ressort appuie sur la tige N par l'intermédiaire d'un bâtonnet de stéatite.

Le tambour peut être abaissé et fixé le long des colonnes C et C' jusqu'à ce que le ressort comprime suffisamment la pastille de Cr_2O_3 entre les électrodes L et L'.

La figure VI.2 représente l'ensemble du montage, avec l'échantillon et le four en place.

La platine P est percée de deux trous, l'un pour une prise de vide, l'autre pour l'arrivée des connexions électriques. Ces connexions, qui passent à travers un bouchon de plexiglas, sont :

Deux fils de platine reliés à L et L' ;

Deux fils du couple C_1 donnant la température θ_0 de L' ;

Deux fils du couple C_2 donnant la température θ de L ;

Deux fils assurant l'arrivée du courant de chauffage du four F.

L'ensemble est jointé de pi céine pour qu'on puisse maintenir le vide au-dessus de la platine P.

Tout autour du montage, cette platine est creusée d'une gorge circulaire dans laquelle repose une cloche métallique étanche.

Le joint entre la cloche et la platine est assuré par un enduit de vacoplast. A l'intérieur de cette cloche, nous pourrons faire le vide ou maintenir une atmosphère contrôlée.

Sous la cloche est placé un petit cristalliseur contenant de l'anhydride phosphorique pour enlever les dernières traces possibles d'humidité.

VI.1.B- Appareils de mesure .

La deuxième branche du couple C_1 donnant θ_0 est placée dans la glace fondante. La f.e.m. est mesurée par un potentiomètre pour couple MECL, référence ESPM.

La deuxième branche du couple C_2 donnant Θ est également dans la glace fondante . La f.e.m. est mesurée par un potentiomètre pour couple A.O.I.P. référence P_4 .

Les deux fils de platine venant de L et L' sont soudés à l'extérieur de la cloche à deux fils de cuivre. Ces jonctions . sont placées également dans le vase Dewar contenant la glace fondante, de façon à rester rigoureusement à la même température et à ne pas introduire de f.e.m. thermo-électrique parasite.

Ces fils de cuivre relient ensuite L et L' au multimesureur E.R.I.C. LEMOUZY utilisé en voltmètre. Cet appareil a une résistance interne de l'ordre de 10^{13} Ohms, qui reste grande devant la résistance de la pastille de sesquioxyde, de l'ordre de 10^8 Ohms. Il permet donc de mesurer sans correction la f.e.m. causée par l'écart des températures $\Theta - \Theta_0$ entre les jonctions L et L' platine / sesquioxyde de chrome. La sensibilité de ce voltmètre permet d'apprécier sans difficulté une variation de f.e.m. de un millivolt.

La grande résistance d'entrée de cet appareil électronique le rend sensible aux charges électrostatiques qui peuvent être induites sur les conducteurs métalliques avec lesquels il est en contact. Il est donc nécessaire de blinder l'appareil et de le mettre au sol. Le blindage est constitué par la platine P et la cloche métallique qui entoure le montage. Un fil de masse réunit à l'appareil la tige de Nicral N. La résistance de chauffage, qu'on fait parcourir par un courant continu, est mise à la masse au voisinage de l'électrode L. Il est donc nécessaire de l'alimenter avec une batterie isolée du sol. Enfin les fils de

jonction du voltmètre avec les électrodes L et L' sont protégés par un soupliso blindé dont le blindage est mis au sol. Le boîtier métallique du voltmètre lui-même est mis au sol.

VI.2- MESURES

VI.2.A- Préparation des échantillons :

Nous avons rencontré lors des premières mesures les mêmes difficultés que pour les mesures de résistance à haute température: de brusques variations de f.e.m. thermo-électrique se produisaient lorsque la dilatation modifiait soudainement l'état de compression de la poudre. Il a donc, là aussi, été nécessaire de fritter un petit cylindre de 1 cm^2 de section et 1 cm de longueur environ, en le maintenant une dizaine d'heures à 1350°C . C'est ce petit cylindre qui a ensuite été placé entre les électrodes L et L'.

VI.2.B- Mode opératoire :

Le four F est alimenté par une batterie d'accumulateurs isolée, en série avec plusieurs rhéostats dont nous avons fait décroître progressivement la résistance.

La température de la tige de Nicral N s'élève ainsi régulièrement, et transmet par conduction métallique de la chaleur à l'électrode L, dont la température a pu ainsi être élevée jusqu'aux environs de 1000°C . Le courant de chauffage est réglé de façon à élever de 2° par minute environ la température θ de L. La durée du chauffage est de l'ordre de 8 heures. Comme la mesure à température croissante a généralement été suivie d'une mesure à température décroissante ayant à peu près la même durée, une mesure complète nécessitait environ 16 heures d'expérience .

Au cours du chauffage, la température Θ_0 de l'électrode froide L' s'élève légèrement par suite de la conduction thermique à travers le bâtonnet de Cr_2O_3 et le tube de quartz. Grâce au refroidissement énergique de la platine par le courant d'eau qui traverse le réservoir inférieur, Θ_0 n'a jamais dépassé 50°C . Il n'a pas été utile de prendre le temps comme variable auxiliaire. Pour une valeur de Θ donnée, nous avons noté la f.e.m. du couple $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ à l'aide du voltmètre. Les mesures ont été faites pour des valeurs de Θ variant de 10 en 10 degrés. Θ_0 varie assez lentement pour qu'il puisse être noté dans l'intervalle des mesures précédentes sans erreur appréciable.

VI.3. RESULTATS .

VI.3.A - Correction de jonction froide : (Figure VI.3).

La température Θ_0 étant légèrement variable, nous ne pouvons pas tracer directement $E = f(\Theta)$. Il nous a fallu ajouter à la valeur notée pour E, la valeur qu'aurait la f.e.m. du couple $\text{Pt}/\text{Cr}_2\text{O}_3/\text{Pt}$ lorsque la jonction chaude serait à Θ_0 , la jonction froide étant à 0°C .

Dans ce but, nous avons d'abord tracé la courbe donnant E en fonction de Θ pour la première valeur mesurée pour Θ_0 (de l'ordre de 10°C), valeur qui reste très sensiblement constante tant que Θ n'atteint pas 100°C . Cette courbe est pratiquement une droite jusque vers $\Theta = 50^\circ\text{C}$. Nous avons prolongé cette droite jusqu'à $\Theta = 0^\circ\text{C}$; de façon à extrapoler nos mesures entre Θ_0 et 0° .

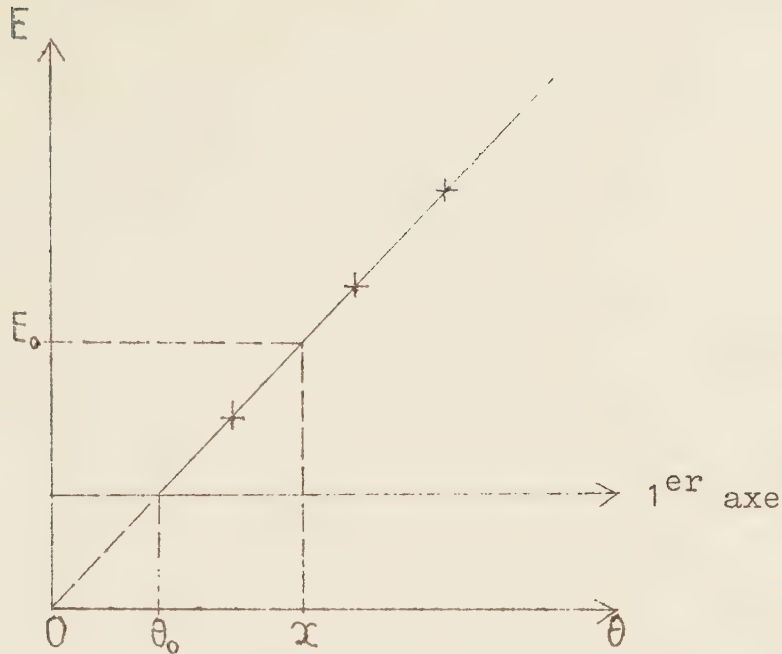


Fig. VI.3

En l'absence de chauffage et de courant d'eau, nous avons constaté que, quelle que soit la température, $E = 0$ lorsque $\theta = \theta_0$. Ceci est vrai en particulier pour $\theta = \theta_0 = 0^\circ\text{C}$.

Nous avons donc pris comme axe des températures une droite passant par le point O où la droite précédente coupe l'axe des f.e.m.

Cette courbe auxiliaire nous permet de corriger les valeurs de E notées à la température θ lorsque la jonction froide est à $\theta_0 = x$: nous ajoutons à la valeur de E notée la valeur E_0 lue sur la courbe auxiliaire pour la valeur x de θ .

VI.3.B - Force électromotrice thermo-électrique :

Pour un échantillon donné, la reproductibilité des courbes $E = f(\theta)$ est bien meilleure que pour les mesures de résistance.

Les courbes représentées sont les moyennes de 5 à 6 mesures,

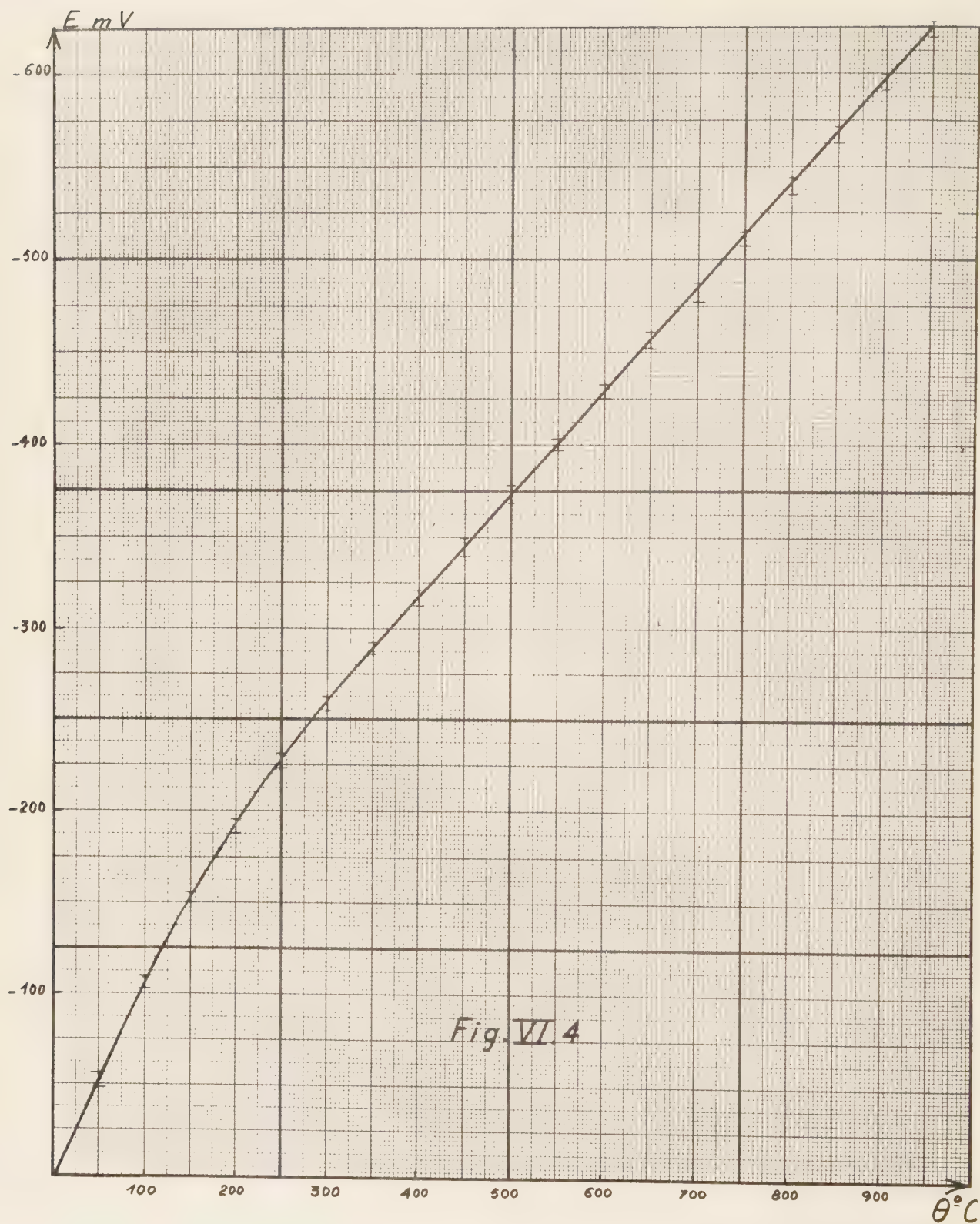


Fig. VI.4

qui fournissent les bandes d'incertitude figurées sur les graphiques. Nous avons obtenu deux catégories de courbes :

VI.3.B.a- Echantillons fondus au four solaire :

Les échantillons n° 8, 9 et 10, qui ont été fondus au four solaire, présentent une f.e.m. thermo-électrique telle que la source chaude soit toujours pôle négatif du couple.

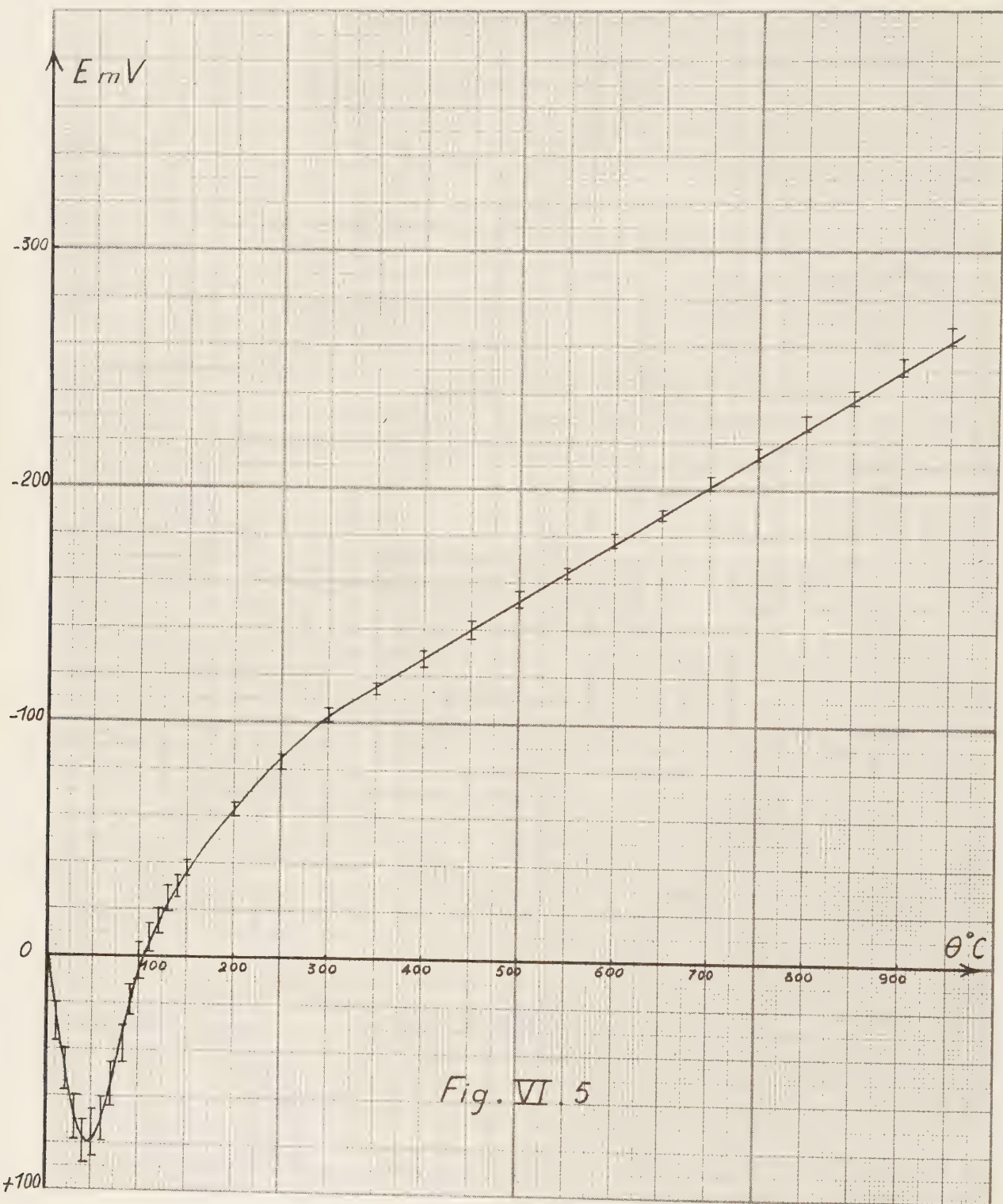
La courbe de la figure VI.4 correspond à l'échantillon 10. Elle est bien reproductible, et les bandes d'incertitude sont étroites pour un échantillon donné. Il est remarquable qu'au-dessus de 350°C cette courbe soit sensiblement rectiligne.

D'un échantillon à un autre, nous avons obtenu des courbes ayant la même allure, mais avec des valeurs numériques différentes. Pour une température θ de 900°C, par exemple, nous avons trouvé des f.e.m. thermo-électriques variant de 300 à 600 mV.

Ces valeurs sont beaucoup plus élevées que celles qu'on peut observer pour les métaux.

VI.3.B.b - Echantillons non fondus :

Tous les autres échantillons (n° 1 à 7) ont d'abord montré une f.e.m. thermo-électrique telle que la jonction chaude soit, à faible température, pôle positif comme dans les métaux. Cette f.e.m. peut atteindre des valeurs assez fortes, jusqu'à 150 mV, mais elle change rapidement de signe, et pour une température d'inversion variable suivant les échantillons entre 60 et 150°C, la jonction chaude devient pôle négatif du couple, comme dans le cas précédent. La courbe présente ensuite la même allure que pour les échantillons fondus.



La courbe de la figure VI.5. a été construite avec l'échantillon n°3.

Ces courbes sont bien moins reproductibles quand la source chaude est pôle positif que quand elle est pôle négatif. D'une mesure à l'autre, nous trouvons des valeurs numériques assez différentes pour cette partie de la mesure. Les bandes d'incertitude y sont très larges. A partir de 150°C environ, nous avons des bandes d'incertitude de l'ordre de grandeur de celles des échantillons fondus.

La courbe est encore sensiblement rectiligne pour les températures supérieures à 350°C.

VI.3.C - Pouvoir thermo-électrique :

Pour une température donnée, nous avons évalué le pouvoir thermo-électrique $\frac{dE}{d\theta}$ généralement sur un intervalle de 20° entourant la valeur choisie. Cependant pour les corps qui présentent une f.e.m. positive à la jonction chaude, nous avons utilisé un intervalle de température plus étroit : 10°, et même 4° dans les régions où la f.e.m. thermo-électrique varie très rapidement.

Les courbes représentant $\frac{dE}{d\theta}$ en fonction de l'inverse de la température absolue $\frac{1}{T}$; ce système de coordonnées nous permet de vérifier si Cr_2O_3 obéit à la loi de variation établie pour les semi-conducteurs homogènes ayant un seul porteur de charge (35):

$$\frac{dE}{d\theta} = a + \frac{b}{T}$$

La courbe $\frac{dE}{d\theta} = g\left(\frac{1}{T}\right)$ serait alors une droite de pente b.

Les courbes représentées sont encore des moyennes de nos 5 à 6

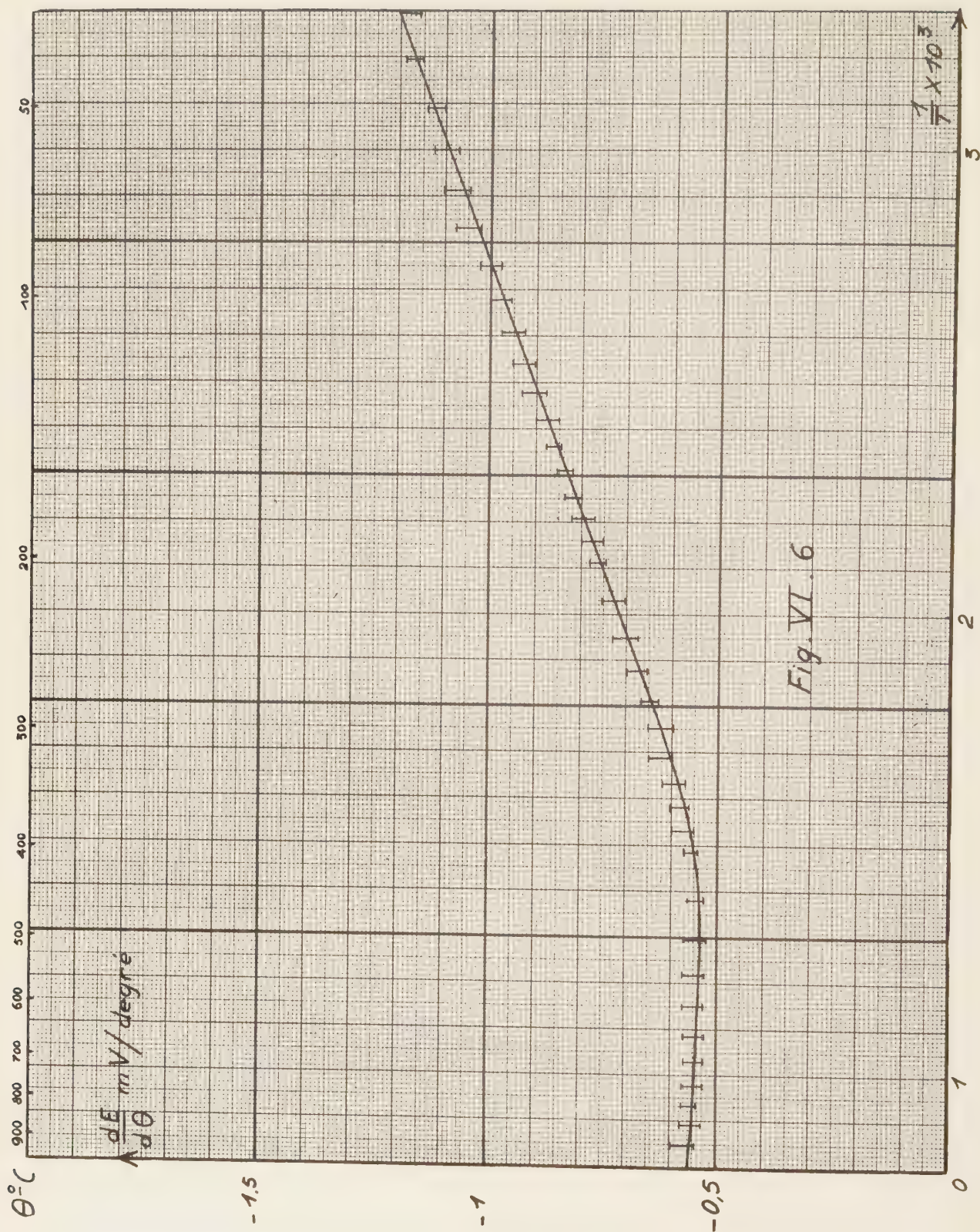


Fig. VI. 6

mesures pour un échantillon donné. Les bandes d'incertitude sont représentées sur le graphique.

VI.3.C.a - Echantillons fondus :

La variation du pouvoir thermo-électrique de ces échantillons se fait suivant une courbe analogue à celle de la figure VI.6 correspondant à l'échantillon 10.

Jusque vers 400°C, le pouvoir thermo-électrique obéit sensiblement à la loi :

$$\frac{dE}{dT} = a + \frac{b}{T}$$

A température plus élevée, le pouvoir thermo-électrique tend à devenir constant.

Les courbes sont variables d'un échantillon à l'autre. Le pouvoir thermo-électrique limite aux hautes températures a varié de 0,4 à 0,55 mV/degré.

La pente b de la partie de la courbe correspondant aux basses températures est également variable. Nous avons observé des valeurs de b variant de 0,15 à 0,25 Volt.

La théorie voudrait que, pour un semi-conducteur homogène, cette valeur de b soit liée à la valeur ϵ de l'énergie d'activation obtenue lors des mesures de conductivité.

Nous devrions avoir :

$$b = \frac{\epsilon}{e} \quad , \quad \text{soit} \quad \epsilon = b.e \quad ,$$

e étant la charge de l'électron.

Si ϵ est exprimé en électron.Volt, $e = 1$, et le nombre qui mesure b devrait être celui qui mesure ϵ .

Or, nous avons trouvé pour ϵ des valeurs voisines de 0,5 eV.

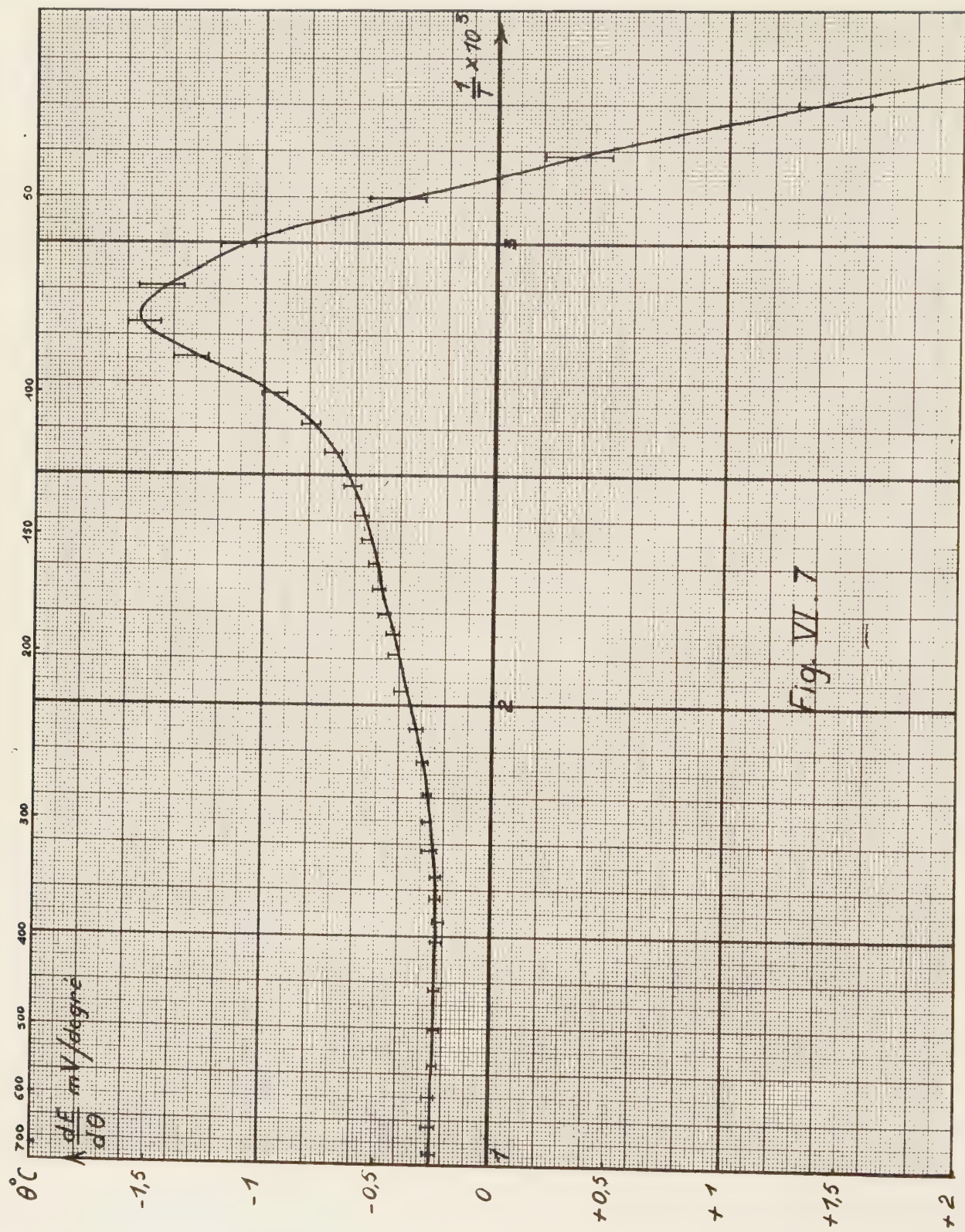


Fig. VI. 7

Cette relation n'est donc pas vérifiée.

HENISCH (34) a déjà observé sur l'oxyde de titane IV des divergences analogues, et a conclu qu'on ne pouvait, sur des semi-conducteurs en poudre dont la composition n'est certainement pas homogène, espérer mieux qu'obtenir le même ordre de grandeur pour ϵ et b.e.

Pour Cr_2O_3 comme pour l'oxyde de titane bleu, b.e est toujours inférieur à la valeur mesurée pour ϵ .

VI.3.C.b- Echantillons non fondus :

La courbe $\frac{dE}{dT} = g\left(-\frac{1}{T}\right)$ est, il va de soi, beaucoup plus compliquée pour ces échantillons. Celle de la figure VI.7 correspond à l'échantillon 3.

Les bandes d'incertitude sont beaucoup plus grandes jusqu'aux environs de 150° . La courbe, venant de valeurs positives de E pour les basses températures, passe par un maximum de valeur négative puis revient rapidement vers zéro. Ce n'est qu'aux environs de 150°C , après l'inversion de la f.e.m., qu'elle prend une allure comparable à celle des échantillons fondus. La partie rectiligne ne s'étend plus que sur un domaine de température restreint - de 150 à 300°C - sur la courbe représentée. Elle disparaît même complètement sur certaines courbes.

Le pouvoir thermo-électrique tend cependant encore vers une valeur limite constante pour les températures supérieures à 400°C . Ces valeurs limites sont encore variables d'un échantillon à un autre, entre $0,2$ et $0,5$ mV/degré pour les mesures faites.

VI. 4 - MESURES EN ATMOSPHERE GAZEUSE :

Nous avons introduit à l'intérieur de la cloche : de l'air sec, de l'oxygène sec, de l'hydrogène sec, en prenant soin de maintenir la pression à la valeur de la pression atmosphérique grâce à un sac à gaz en caoutchouc maintenu en communication avec la cloche.

Les mesures sont plus difficiles, car l'isolement thermique de la jonction froide est beaucoup moins bon que dans le vide et θ_0 est moins stable.

L'allure des courbes obtenues est la même que celle des mesures faites sous vide.

VI.5 - CONCLUSION -

WAGNER (36) a montré que les mesures de pouvoir thermo-électrique permettent de distinguer les types de semi-conducteurs. La jonction chaude est négative lorsque la conduction est assurée par des défauts d'électrons (semi-conducteurs de type p).

Les échantillons fondus au four solaire, dont la pureté est certainement la meilleure car la plupart des impuretés sont évaporées à la haute température nécessaire pour fondre ce corps (point de fusion 2170°C), sont donc des semi-conducteurs par défauts d'électrons.

Pour les autres échantillons, il reste sans doute une très petite quantité d'impuretés qui causent le changement de signe de la f.e.m. thermo-électrique, ainsi que l'a montré FOWLER (37); mais lorsque la température s'élève suffisamment, la force thermo-électrique due aux défauts d'électrons devient prépondérante.

Remarquons que le pouvoir thermo-électrique reste sensiblement constant - et négatif - lorsque tous les atomes provoquant la conductivité sont ionisés, et où il n'y a par suite plus d'accroissement du nombre des porteurs de charge.

CHAPITRE VII : MECANISME DE LA CONDUCTION
DANS LE SESQUIOXYDE DE CHROME.

VII. 1 - DIFFERENTES SORTES DE SEMI-CONDUCTEURS :

On divise les semi-conducteurs en semi-conducteurs propres ou intrinsèques, semi-conducteurs par excès et semi-conducteurs par défaut.

VII.1.A - Semi-conducteurs intrinsèques :

D'après le modèle des bandes, il existe pour un semi-conducteur des bandes d'énergie occupées par des électrons, parmi lesquelles la bande supérieure entièrement occupée (bande de valence) est séparée par une zone d'énergie interdite, ne pouvant être occupée par aucun électron, de la bande suivante encore non occupée (bande de conduction) (Fig.VII.I.a).

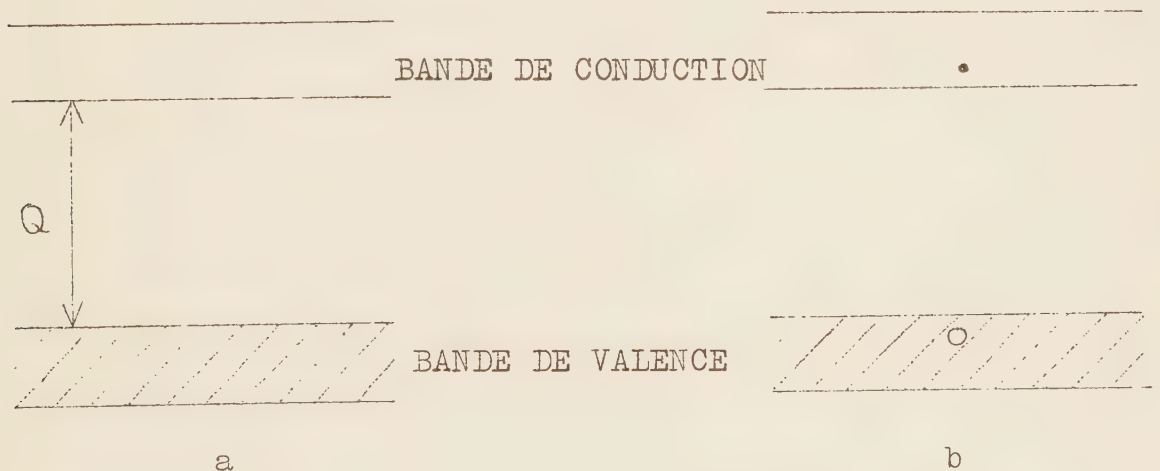


Fig. VII.1

Au zéro absolu, les semi-conducteurs ne présentent aucune conductivité électrique . Pour des températures croissantes, des électrons excités par la chaleur peuvent sauter de la bande entiè-

rement occupée dans la bande de conduction précédemment vide (Fig. VII.1.b) . Ils laissent à la place qu'ils occupaient dans la bande de valence un "trou" portant une charge positive égale en valeur absolue à celle de l'électron . On appelle un tel trou positif "défaut d'électron". L'électron négatif se trouvant dans une bande d'énergie primitivement vide est appelé : "excès d'électron" .

La conduction électrique est maintenant possible pour deux raisons : si nous appliquons un champ électrique, même faible, au cristal,

- l'électron en excès dans la bande de conduction, se trouvant dans une bande seulement partiellement occupée, peut passer dans cette bande d'un niveau à un autre, et ainsi se déplacer ;
- un électron voisin du "trou" dans la bande de valence peut venir occuper le niveau de ce trou . Il laissera à la place qu'il occupait précédemment un nouveau trou à un niveau différent , qui pourra être occupé à son tour par un autre électron de la bande de valence . Le trou se déplace ainsi en sens inverse des électrons . On peut considérer ce déplacement comme un déplacement de charge positive . La mobilité de cette charge positive est inférieure, ou à la limite égale, à celle de l'électron .

Si l'on désigne par Q la différence d'énergie entre la bande de valence et la bande de conduction (hauteur de la bande interdite), on montre (35) que la loi de variation de la conduction en fonction de la température est, pour un domaine restreint de température, de la forme :

$$\sigma = A e^{-\frac{Q}{2KT}}$$

T étant la température absolue .

L'énergie ε que nous avons appelée énergie d'activation devrait donc, si nous sommes dans ce cas, être égale à $\frac{Q}{2}$.

VII.1.B - Semi-conducteurs par excès.

La présence de certaines impuretés dans le semi-conducteur amène la formation, dans la zone interdite, d'états d'énergie voisins de la bande de conduction vide (Figure VII.2.a).

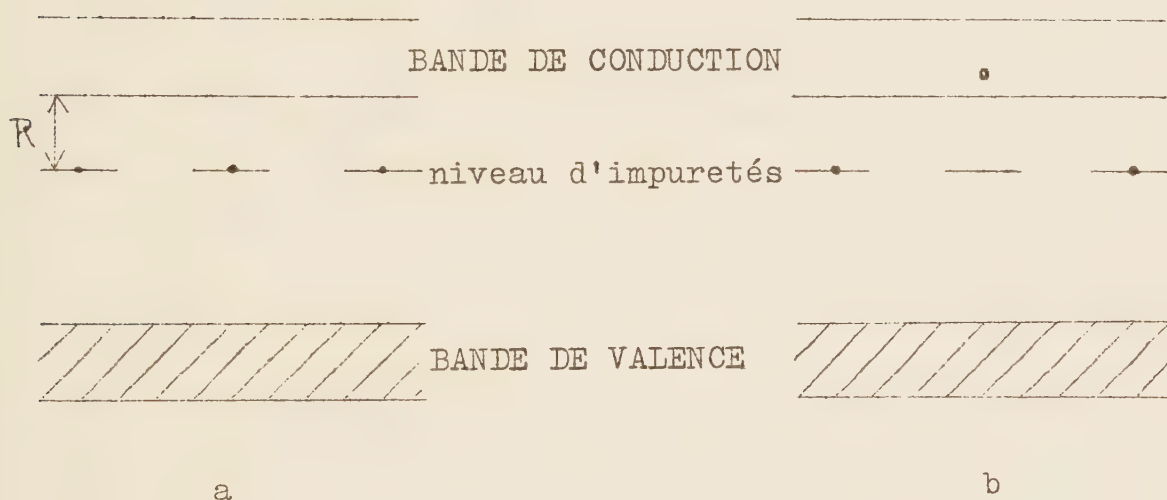


Figure VII.2.

On appelle un tel état d'énergie niveau donneur, car des électrons peuvent, à partir de ce niveau, sauter dans la bande de conduction vide lorsqu'ils reçoivent une faible énergie (figure VII.2.b).

Ce sont alors ces électrons, qui sont maintenant dans une bande d'énergie non remplie, qui assurent la conduction électrique en passant d'un niveau d'énergie à un autre dans cette bande, sous l'action d'un champ électrique appliqué. Les ions positifs

qu'ils ont abandonnés restent pratiquement immobiles.

Si R est la différence d'énergie entre le niveau donneur et la bande de conduction, la loi de variation de la conductivité en fonction de la température s'écrira, pour un domaine restreint de température :

$$\sigma = A e^{-\frac{R}{2KT}} .$$

Si nos mesures correspondent à ce cas, l'énergie ϵ que nous avons mesurée doit être $R/2$.

Si, en continuant à élever la température, nous arrivons à un stade où tous les atomes donneurs sont ionisés, il n'y a plus d'accroissement dans la conductivité, tant que nous n'apporterons pas une énergie suffisante pour causer la conductivité intrinsèque. En fait même, à cause de la diffusion par les vibrations du réseau, la conductivité peut décroître comme dans un métal.

Lorsqu'on considère une chaîne du type métal/semi-conducteur/métal, dans laquelle il existe une différence de température entre les électrodes métalliques, l'électrode la plus chaude sera, pour les semi-conducteurs de ce type, pôle positif du couple thermo-électrique ainsi constitué.

Dans le cas des oxydes, les impuretés qui causent un tel type de conduction peuvent être :

- soit un autre oxyde dont la valence des cations métalliques est plus élevée,
- soit un excès par rapport à la composition stoechiométrique des ions métalliques de l'oxyde lui-même - ou, ce qui revient au même, un défaut d'anions.

Un tel semi-conducteur est dit souvent semi-conducteur de type n.

VII.1.C - Semi-conducteurs par défaut :

D'autres impuretés peuvent amener la formation, dans la zone interdite, d'états d'énergie voisins de la bande de valence totalement occupée. (Fig.VII.3.a)

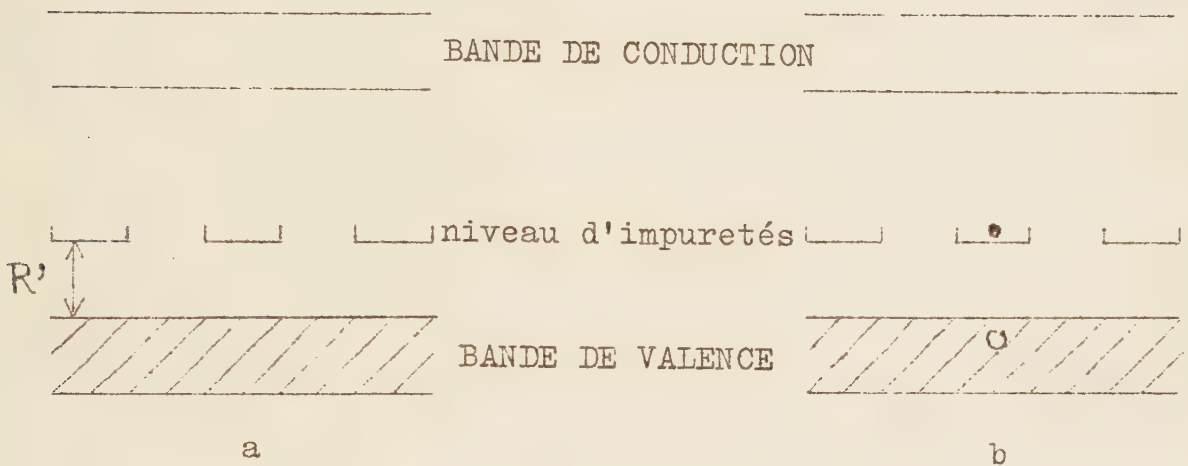


Figure VII.3.

On appelle un tel état d'énergie niveau accepteur car des électrons provenant de la bande de valence peuvent y être reçus lorsqu'on leur fournit une certaine énergie.(Fig.VII.3.b).

Un tel électron ionise alors un atome d'impuretés, et laisse à la place qu'il occupait dans la bande de valence un trou positif qui cause la conduction.

La loi de variation de la conductivité en fonction de la température peut encore se mettre sous la forme :

$$\sigma = A e^{-\frac{R'}{2KT}}$$

R' étant la différence d'énergie entre le niveau accepteur et la bande de valence.

Lorsque le stade où tous les atomes accepteurs sont ionisés est atteint, il n'y a plus d'accroissement de la conductivité, et les vibrations du réseau peuvent même faire décroître cette conductivité.

Si l'on considère le pouvoir thermo-électrique d'une chaîne du type métal/semi-conducteur/métal, l'électrode la plus chaude sera, pour les semi-conducteurs de ce type, pôle négatif du couple.

Dans le cas des oxydes, les impuretés qui causent un tel type de conduction peuvent être :

- soit un autre oxyde, pour lequel la valence des cations métalliques est moins élevée ,
- soit un excès d'anions par rapport à la composition stoechiométrique - ou, ce qui revient au même, un défaut de cations .

De tels semi-conducteurs sont dits de type p .

VII .2. MECANISME DE LA CONDUCTION DU SESQUIOXYDE DE CHROME

SUIVANT LES DOMAINES DE TEMPERATURE .

VII.2.A. - Températures inférieures à 950°C .

Les trois échantillons fondus au four solaire, dont l'état de pureté est certainement très bon, présentent un pouvoir thermo-électrique négatif dès la température ordinaire . Ce sont donc des semi-conducteurs de type p , dont la conductivité a pour origine un défaut d'électrons . Le pouvoir thermo-électrique comme la conductivité tendent à devenir constants quand tous les centres accepteurs sont ionisés.

Les autres échantillons présentent un pouvoir thermo-élec-
trique positif à basse température. Mais le signe s'inverse rapide-
ment et dès 150°C leur comportement est analogue à celui des trois
précédents. Nous admettrons donc qu'ils contiennent une certaine
quantité d'impuretés qui les rend, à basse température, semi-conduc-
teurs de type n. Mais dès que la température s'élève, et comme ces
impuretés sont en très petite quantité, les centres donneurs qu'
elles ont créés sont entièrement ionisés. Le rôle de centres
accepteurs analogues à ceux qui existaient dans les échantillons
purs devient alors prépondérant. Ils deviennent eux aussi de
type p.

Nos expériences nous ont donc montré que ces centres accep-
teurs existent dans tous les échantillons, même les plus purs.
Ils sont donc certainement une propriété du sesquioxyde de chrome
lui-même. Ce ne peut être qu'un défaut de cations métalliques par
rapport à la composition stoechiométrique Cr_2O_3 .

Nos expériences n'ont pas mis en évidence l'influence de la
pression d'oxygène sur la concentration de ces défauts. Cette
influence, si elle existe, est certainement très faible. Des
auteurs comme WELLER et VOLTZ (13), qui concluent à l'influence
de la pression d'oxygène sur la conductivité, n'ont mis ce phéno-
mène en évidence que pour des échantillons divisés et des pres-
sions d'oxygène inférieures à 1 mm de mercure.

VII.2.B - Hautes températures :

A partir de 950°C, la conductibilité de Cr_2O_3 recommence à
croître. Il s'agit de l'apparition de la conductivité intrinsèque,
lorsque la température est assez élevée pour que des électrons

passent directement de la bande de valence à la bande de conduction.

Ces électrons, et les trous qu'ils ont laissés dans la bande de valence, participent à la conduction et s'ajoutent aux trous qu'ont déjà laissés dans la bande de valence les électrons fixés par les atomes accepteurs. Pour les échantillons impurs, il faut encore ajouter les électrons provenant des atomes donneurs qui se trouvent dans la bande de conduction.

VII.3. Energie d'activation -

Les variations observées pour la valeur de ϵ (tableau IV A) s'expliquent par la complexité de la conduction dans les échantillons où, à basse température, le courant circule à la fois par électrons dus aux impuretés et par trous dus aux défauts stoechiométriques.

Nous avons noté que cette énergie d'activation est plus constante pour les échantillons fondus au four solaire, où les impuretés sont pratiquement inexistantes. Elle varie alors entre 0,45 et 0,55 eV. Ceci nous donne une différence d'énergie entre les niveaux accepteurs et la bande de valence de 1 eV, à 10% près.

FISCHER et LORENTZ (14), après des mesures faites à 1750°C, donnent une largeur de la bande interdite de 2 eV. L'examen des courbes qu'ils ont publiées montre d'ailleurs qu'à cette température la conductivité intrinsèque n'est pas encore totalement prépondérante.

La comparaison de leur résultat avec le nôtre montre que les niveaux accepteurs sont placés sensiblement au milieu de la bande interdite .

Le fait que, pour les échantillons impurs, nous ayons obtenu des valeurs de l'énergie d'activation variant entre 0,4 et 0,7 eV, soit des distances entre niveau d'impureté et bande de conduction entre 0,8 et 1,4 eV, prouve que ces niveaux d'impureté sont eux aussi assez voisins du milieu de la bande interdite.

VII.4. Remarque :

Nous avons obtenu, aussi bien pour les énergies d'activation que pour la valeur de la conductivité à une température donnée, des résultats différents suivant les échantillons. Ceci peut s'expliquer par le fait que nous avons affaire à une poudre et non à un solide unique. Les théories ont été faites en supposant qu'on est en présence d'un réseau cristallin homogène indéfini.

Ici, nous sommes en présence de grains microcristallins, qui contiennent des quantités différentes de défauts d'un grain à un autre. Nous sommes donc loin, même lorsque ces grains sont frittés, d'un solide homogène. Nous n'observons donc qu'une conductivité moyenne entre les conductivités des différents grains, et nous aboutissons à des résultats différents suivant les grains mêmes que nous employons.

CONCLUSION

Nos mesures, réalisées sur dix échantillons de sesquioxyde de chrome d'origines différentes, nous ont conduit aux résultats expérimentaux suivants :

1°) Les diagrammes de poudre aux rayons X de ces dix échantillons présentent les mêmes raies, avec un fond continu d'intensité plus ou moins forte. Cr_2O_3 s'est donc toujours présenté à nous sous forme cristalline, même lorsque son aspect est celui d'une poudre amorphe à l'examen microscopique. Certains cristaux peuvent être fragmentés. Les raies observées nous ont permis de calculer la grandeur des paramètres de la maille cristalline. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les valeurs données dans la littérature.

2°) Nous avons recherché si l'application d'un champ magnétique extérieur pouvait modifier la courbe d'analyse thermique différentielle de Cr_2O_3 , ce qui aurait montré que la présence d'un champ magnétique pouvait modifier la température du maximum de chaleur spécifique. Toutes nos courbes d'analyse thermique différentielle, avec ou sans champ magnétique, présentent un seul point anguleux vers 33°C . La température du maximum de chaleur spécifique n'est donc pas modifiée par la présence du champ magnétique, et ne coïncide pas avec le maximum de susceptibilité magnétique, que divers auteurs ont placé à des températures différentes, mais toutes supérieures à 33°C .

3°) Le maximum de chaleur spécifique peut être mis en évidence par des mesures de conductivité. Nous avons entrepris de telles

mesures sur Cr_2O_3 , d'abord dans les conditions les plus naturelles, à l'air libre. Cette étude est compliquée par l'existence de forces contre-électromotrices d'origine chimique et d'origine thermo-électrique qui polarisent l'échantillon de Cr_2O_3 au cours de l'expérience. Nous avons montré que le courant limite obtenu dans un bâtonnet de Cr_2O_3 après polarisation totale est proportionnel au courant avant polarisation, que nous avons mesuré par une méthode de perte de charge d'un condensateur. L'un ou l'autre de ces deux courants peut donc servir à notre recherche.

La résistivité mesurée dans ces conditions est de l'ordre de 10^8 ohm.cm, ordre de grandeur des résistivités de semi-conducteurs. Nous avons donc représenté cette conductivité par la loi classique pour les semi-conducteurs :

$$\sigma = A e^{-\frac{E}{kT}}$$

Les courbes $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ que nous avons obtenues sont formées de deux portions de droite, se raccordant à une température variable, et non à 33°C , comme cela aurait été le cas si ce point de raccordement avait marqué le maximum de chaleur spécifique.

Mais nous avons remarqué que la conductivité du sesquioxyde de chrome était masquée par une forte conductivité due à la présence de vapeur d'eau adsorbée. La résistivité devient en effet voisine de 10^{11} ohm.cm lorsque l'air atmosphérique qui entoure Cr_2O_3 est remplacé par un gaz sec. Ces mesures à l'air libre nous ont donc seulement montré l'influence prépondérante de la vapeur d'eau, qui est à l'origine d'une conductivité observée très supérieure à celle de Cr_2O_3 lui-même. C'est aussi la vapeur d'eau qui est

responsable en majeure partie des phénomènes de polarisation.

Nous avons alors repris, dans une nouvelle série d'expériences, des mesures de conductivité sur Cr_2O_3 maintenu sous vide ou en présence de gaz bien desséchés. La valeur obtenue pour σ à la température ordinaire est maintenant de l'ordre de $10^{-11} \text{ Ohm}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Les courbes $\text{Log } \sigma = f\left(\frac{1}{T}\right)$ sont formées de deux portions de droite se raccordant toutes à $32,5 \pm 0,5^\circ\text{C}$. Ce point de raccordement marque donc le point de transition observé par les procédés thermiques.

L'énergie d'activation ϵ observée dans ce domaine de température a une valeur moyenne de 0,55 eV.

4°) Nous avons recherché le mécanisme de cette conductivité. Pour cela, nous avons effectué des mesures de conductivité entre la température ordinaire et 1350°C , et des mesures de pouvoir thermo-électrique entre la température ordinaire et 1000°C . Ces mesures ont été conduites sur des bâtonnets frittés à 1350°C , ce qui leur donne une cohésion suffisante pour qu'on puisse les utiliser dans un domaine étendu de température. Ce frittage réduit la résistivité à 10^9 ohm.cm . environ à la température ordinaire.

Les mesures de conductivité nous ont montré que, jusque vers 250°C , la loi de variation :

$$\sigma = A e^{-\frac{\epsilon}{KT}}$$

est bien vérifiée pour tous les échantillons. La valeur de l'énergie d'activation est encore en moyenne 0,55 eV. Elle est plus constante pour les échantillons fondus, dont l'état de pureté est certainement supérieur.

Pour ces échantillons les plus purs, le pouvoir thermo-

électrique est négatif, indiquant une conduction par défaut d'électrons. Pour les autres, ce pouvoir thermo-électrique est positif à basse température, mais devient rapidement négatif.

Nous avons donc conclu que les échantillons purs sont des semi-conducteurs de type p. Dans les échantillons les moins purs, quelques impuretés étrangères peuvent donner à Cr_2O_3 le caractère de semi-conducteur de type n. Mais, dès que la température augmente, un nouvel élément devient prépondérant, qui donne à ces échantillons le type p. Cet élément commun à tous les échantillons est un caractère particulier à Cr_2O_3 lui-même. C'est donc certainement un défaut de cations chrome causant des défauts d'électrons. La conductivité observée est conséquence de ces défauts d'électrons.

Au-dessus de 250°C , la conductivité tend à prendre une valeur limite. On tend vers le stade où tous les défauts sont ionisés. La conductivité ne croît plus que par suite de l'augmentation de la mobilité des trous avec l'élévation de la température.

Lorsque la température atteint 900°C environ, la rapidité de croissance de la conductivité augmente à nouveau. La conductivité intrinsèque propre au sesquioxyde de chrome commence à se manifester.

BIBLIOGRAPHIE

- 1 - ANDERSON C.T. - J.Amer. Chem. SoC. 59, 488, (1937)
- 2 - VOLGER J. - Nature G.B. 1027, (1952)
- 3 - JAFFRAY J. et VILOTEAU J. - CR. Acad.Sc. 226, 1701, (1948)
- 4 - HONDA K. et SONE T. - Sc.Rep.Tohoku Imp.Uni. 3, 223, (1914)
- 5 - THEODORIDES P.- J. Phys. 6^e Série 3, 1, (1922)
- 6 - FOEX G. et GRAFF M. - C.R. Acad.Sc. 209, 161, (1939)
- 7 - JAFFRAY J. - C.R. Acad.Sc. 230, 525, (1950)
- 8 - JAFFRAY J. - Soc.Franç.Phys. Nancy (1954)
- 9 - BEVAN D.J.M., SHELTON J.P. et ANDERSON J.S.-J.Chem.
Soc.G.B., 1729, (1948).
- 10- CHAPMAN P.R., GRIFFITH R.H et MARSH J.D.F. - Proc.Roy.
Soc.Série A 224, 419, (1954)
- 11- VOLTZ S.E. et WELLER S.W. - J.Amer.Chem.Soc. 75, 5227, (1953)
- 12- HAUFFE K. et BLOCK J. - Z.Phys.Chem. 198, 232, (1951)
- 13- WELLER S.W. et VOLTZ S.E. - Proc.Int.Cong. on Catalysis
Philadelphia (1956)
- 14- FISCHER W.A. et LORENTZ G. - Arch.Eisenhüttenwes. 28,
497, (1957)
- 15 - FISCHER W.A. et LORENTZ G. - Z.Phys.Chem. 18, 265, (1958)
- 16- FISCHER W.A. et LORENTZ G. - Z.Phys.Chem. 18, 308, (1958)
- 17- PASCAL P. - T. Chimie minérale -Masson, Paris 10, 486,
(1933)
- 18- DAVEY W.R. - Phys.Rev. 21, 716, (1923)
- 19- PASSERINI L.- Gazz. Chem.Ital. 60 , 544, (1930)
- 20- ZACHARIASEN W.H. - Skr.Norske Vid.Akad.Oslo, Mat.
Naturvid. Kl. 4, 21, (1928)

- 21 - WRETBLAD P.E. - Z.Anorg. u. Allg. Chem. 329,(1930)
- 22 - HESSE R. Acta Cryst. 1, 200, (1948)
- 23 - SHALYT S. - Nature Londres 143, 799, (1939)
- 24 - JAFFRAY J. et BERNARD M. - C. R. Acad.Sc.240, 1078,(1954)
- 25 - JAFFRAY J. - J.R. CNRS 3 , 153, (1947)
- 26 - WILSON A.H. - Act.Sc - Hermann, Paris, 82 ,(1934)
- 27 - LAFFINEUR M. et PETEL M. - Cahiers Mazda.Mai (1951)
- 28 - NOTTINGHAM W. - J. Frank.. Inst.209, 287, (1930)
- 29 - VODAR B. et MOSTOVETCH N. - C.R. Acad.Sc.226 ,167,(1948)
- 30 - DARMOIS E. , VODAR B. et MOSTOVETCH N. - C.R. Acad.Sc.
228, 992, (1949)
- 31 - GREGORY J.N. et MOORBATH S. - Trans.Farad.Soc.47, 844,(1951)
- 32 - COOK L.G. - Z.Phys.Chem. 42, 221, (1939)
- 33 - SUCHET J. - Bull. Soc.Fr. Electr. 53 , 274, (1955)
- 34 - HENISCH H.K. - Elect. Communic. USA. 25, 163,(1948)
- 35 - FOWLER R.H. - Statistical. Mechanics - Cambridge U.Press
427 , (1936)
- 36 - WAGNER C. - Z.Phys. Chem. - 22 , 195, (1933)
- 37 - FOWLER R.H. - Proc. Roy.Soc. A 140, 505, (1933).

RESUME

Nous avons vérifié, par des diagrammes de poudre aux rayons X, la nature cristalline de dix échantillons de sesquioxyde de chrome. La maille cristalline de tous ces échantillons est la même, et nous en avons déterminé les paramètres.

Un dispositif d'analyse thermique différentiel que nous avons construit nous a permis de vérifier sur tous ces échantillons l'existence d'un point de transition correspondant à un maximum de chaleur spécifique à 33°C. L'application d'un champ magnétique extérieur ne modifie pas la courbe d'analyse thermique.

Nous avons réalisé à l'air libre des mesures de conductivité. Les phénomènes sont compliqués par la présence de vapeur d'eau adsorbée par les grains de Cr_2O_3 . Cette vapeur d'eau est à l'origine de forces contre-électromotrices d'origine chimique et d'origine thermo-électrique qui polarisent l'échantillon en cours d'expérience. Celui-ci garde, après suppression de la force électro-motrice appliquée, un caractère temporaire de générateur. La conductivité mesurée dans ces conditions est sans commune mesure avec la conductivité réelle de Cr_2O_3 , et les courbes de variation de cette conductivité en fonction de la température ne peuvent mettre en évidence le point de transition de 33°C.

Ce point de transition est par contre bien mis en évidence par les mêmes mesures réalisées sous vide ou en atmosphère

sèche. Ces mesures conduisent à une valeur moyenne de l'énergie d'activation de 0,55 eV entre la température ordinaire et 60°C.

Des mesures de conductivité étendues jusqu'à 1350°C sur des bâtonnets frittés à cette température montrent que l'énergie d'activation conserve cette valeur de 0,55 eV jusque vers 250°C.

La conductivité tend ensuite vers une valeur limite lorsque tous les défauts sont ionisés. Elle augmente à nouveau au-dessus de 900°C lorsque la conductivité intrinsèque commence à se manifester.

Nous avons enfin réalisé des mesures de pouvoir thermo-électrique entre la température ordinaire et 1000°C, afin de préciser la nature des porteurs de charge. Pour les échantillons purs, ce pouvoir thermo-électrique est toujours négatif. Le sesquioxyde de chrome conduit donc le courant par défaut d'électrons. Quelques impuretés étrangères existant dans certains échantillons changent le signe du pouvoir thermo-électrique à basse température. Mais ce signe devient négatif dès que la température s'élève, la conduction par défaut d'électrons devenant prépondérante. Ce défaut d'électrons est dû, selon toute probabilité, à un défaut stoechiométrique de cations chrome.

TABLE DES MATIERES

	Pages
INTRODUCTION.	1
But du travail	1
Division du travail	2
CHAPITRE I. NATURE ET ETUDE CRISTALLOGRAPHIQUE	
DES ECHANTILLONS UTILISES	4
I.2- Etude aux rayons X	7
I.2.A- Méthode photographique	7
I.2.B- Diffractomètre	9
I.2.C- Résultats	12
I.2.D- Conclusion	14
CHAPITRE II. RECHERCHE D'UNE ANOMALIE DE CHALEUR SPECI-	
FIQUE PAR ANALYSE THERMIQUE DIFFERENTIELLE-	
INFLUENCE D'UN CHAMP MAGNETIQUE EXTERIEUR	15
II.1- Méthode employée	16
II.2- Appareil	16
II.3- Mesures	19
II.3.A- Champ magnétique extérieur fixe	21
II.3.B- Influence du champ magnétique	21
II.4- Conclusion	23
CHAPITRE III. MESURES DE CONDUCTIVITE A L'AIR LIBRE,	
A LA TEMPERATURE ORDINAIRE	26
III.2- Montage	26
III.3- Phénomènes de polarisation	27

III.3.A- Description des phénomènes	29
III.3.B- Explication de la polarisation	31
III.3.B.a- Origine chimique	31
III.3.B.b- Origine thermo-électrique	31
III.4- Vérification de la loi d'Ohm	35
III.4.A- Polarisation complète	35
III.4.B- Avant polarisation	37
III.5- Variation de la résistivité avec la température	43
III.6- Origine de la conductivité	47
III.7- Conclusion	53
CHAPITRE IV. ETUDE DU POINT DE TRANSITION PAR DES MESURES DE CONDUCTIVITE SOUS VIDE	55
IV.1- Appareillage	55
IV.1.A- Electromètre à lampe	55
IV.1.B- Appareil d'étude	64
IV.1.C- Chauffage de l'échantillon	67
IV.1.D- Montage et mode opératoire	69
IV.2- Mesures	70
IV.2.A- Préparation de l'échantillon	70
IV.2.B- Vérification de la loi d'Ohm	70
IV.2.C- Variation de la conductivité avec la température	74
IV.3- Conclusion	80

CHAPITRE V.	MESURES DE CONDUCTIVITE A HAUTE TEMPERATURE	82
V.1-	Appareil	82
V.2-	Mesures	87
V.2.A-	Frittage de la poudre	87
V.2.B-	Mode opératoire	87
V.3-	Résultats	89
V.3.A-	Mesures sous vide	89
V.3.A.a-	Températures entre 30 et 250°C	91
V.3.A.b-	Températures entre 250 et 950°C	93
V.3.A.c-	Températures entre 950 et 1350°C	95
V.3.B-	Mesures en atmosphère gazeuse	98
V.4-	Conclusion	98
CHAPITRE VI.	MESURE DU POUVOIR THERMO-ELECTRIQUE	100
VI.1-	Appareil	100
VI.2-	Mesures	105
VI.2.A-	Préparation des échantillons	105
VI.2.B-	Mode opératoire	105
VI.3-	Résultats	106
VI.3.A-	Correction de jonction froide	106
VI.3.B-	Force électromotrice thermo- électrique	107
VI.3.B.a-	Echantillons fondus	109
VI.3.B.b-	Echantillons non fondus	109
VI.3.C-	Pouvoir thermo-électrique	111
VI.3.C.a-	Echantillons fondus	113
VI.3.C.b-	Echantillons non fondus	115

VI.4- Mesures en atmosphère gazeuse	116
VI.5- Conclusion	116
CHAPITRE VII. MECANISME DE LA CONDUCTION	118
VII.1- Différentes sortes de semi- conducteurs	118
VII.1.A- Semi-conducteurs intrinsèques	118
VII.1.B- Semi-conducteurs par excès	120
VII.1.C- Semi-conducteurs par défaut	122
VII.2- Mécanisme	123
VII.2.A- Températures inférieures à 950°C	123
VII.2.B- Hautes températures	124
VII.3- Energie d'activation	125
CONCLUSION	127
BIBLIOGRAPHIE	131
RESUME	133

DEUXIEME THESE

PROPOSITIONS DONNEES PAR LA FACULTE :

PARTICULES α : ORIGINE, SPECTROMETRIE, REACTIONS INDUITES.

Vu et approuvé,

CLERMONT, le 12 Mai 1961

Le Doyen de la Faculté des Sciences:

P. REMY

Vu et permis d'imprimer,

CLERMONT, le 18 Mai 1961

Le Recteur de l'Académie de Clermont :

E. LAPALUS.

Edité par

LE CENTRE UNIVERSITAIRE D'EDITIONS

64, Avenue d'Italie

CLERMONT-FERRAND

Dépôt légal : Deuxième trimestre 1961

